

Universidade Federal de Pernambuco  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Física

Eglânio José Pessoa da Silva Júnior

**ESTADO FUNDAMENTAL, EXCITAÇÕES E PROPRIEDADES  
TERMODINÂMICAS DO MODELO DE HEISENBERG PARA  
TRÍMEROS ACOPLADOS**

*Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em  
Física do Departamento de Física da Universidade Federal  
de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do  
grau de Mestre em Física.*

**Banca Examinadora:**

*Fernando Jorge Sampaio Moraes (DF-UFPB);*

*Flávio Menezes de Aguiar (DF-UFPE);*

*Renê Rodrigues Montenegro Filho (DF-UFPE) (Co-orientador);*

*Maurício Domingues Coutinho Filho (DF-UFPE) (Orientador).*

Recife

21 de Dezembro de 2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Silva Júnior, Eglânio José Pessoa da  
Estado fundamental, excitações e propriedades  
termodinâmicas do modelo de Heisenberg para  
trímeros acoplados / Eglânio José Pessoa da Silva  
Júnior. - Recife : O Autor, 2009.  
xiv, 59 folhas: il. fig.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Pernambuco. CCEN. Física, 2009.

Inclui bibliografia.

1. Física do estado sólido. 2. Magnetismo. 3.  
Transformações de fase (Física estatística). I. Título.

530.41 CDD (22.ed.) FQ 2010-006



Universidade Federal de Pernambuco  
Departamento de Física – CCEN  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil  
Fone ( ++ 55 81 ) 2126-8449/2126-8450 - Fax ( ++ 55 81 ) 3271-0359  
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: [posgrad@df.ufpe.br](mailto:posgrad@df.ufpe.br)

---

## Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

---

**Eglânio José Pessoa da Silva Júnior**

### ESTADO FUNDAMENTAL, EXCITAÇÕES E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO MODELO DE HEISENBERG PARA TRÍMEROS ACOPLADOS

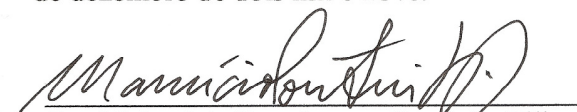
A Banca Examinadora composta pelos Professores Maurício Domingues Coutinho Filho (Presidente e Orientador), Renê Rodrigues Montenegro Filho (Co-orientador), Flávio Menezes de Aguiar, ambos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco e Fernando Jorge Sampaio Moraes, do Departamento de Física da Universidade Federal da Paraíba:


Aprovado

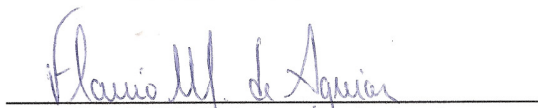
Reprovado

Em exigência

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em vinte e um de dezembro de dois mil e nove.

  
Prof. Maurício Domingues Coutinho Filho  
Presidente e Orientador

  
Prof. Renê Rodrigues Montenegro Filho  
Co-orientador

  
Prof. Flávio Menezes de Aguiar

  
Prof. Fernando Jorge Sampaio Moraes

*Dedico este trabalho aos meus pais e a minha família.*

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe Lúcia, ao meu pai Eglânio, e à minha irmã Daniela, por compreenderem a profissão que escolhi, servindo sempre de porto seguro.

À toda minha família, principalmente aos meus tios: Antônio, Vilma, Fátima, Maria Helena e Cleber.

Ao Professor Maurício por me orientar.

Ao meu coorientador Renê por me orientar e motivar que o trabalho fosse feito da melhor forma possível.

Aos professores do departamento de Física da UFPE, pela minha formação básica, especialmente aos Professores Marcelo Gomes, Mauro Copelli e Flávio Aguiar.

Aos funcionários do departamento entre os quais menciono Paula e Joaquim.

Aos colegas de laboratório ao longo desses anos, pela convivência: Mário, Sandoildo, Renê, Ulisses, Diego, David, Artur, Rafael, Diogo, Fernanda, Fernando Nobrega, Karlla, Hugo, Eduardo, Rebeca, Jorge e Allan. Especialmente a Karlla, por dividir o trabalho da manutenção do laboratório enquanto Renê esteve na UPE.

Aos colegas do LFTC, por sempre tentarem me ajudar da melhor maneira possível: Gerson, Fernando, Cesar, Claudio, Rebeca e Vladimir.

Aos amigos de turma de graduação: Tiago Nunes, Sérgio, Fernanda, Diogo, Milena, Eduardo, Victor, Victor Hugo, Leonardo, Cerda, Domingos, Renato, Ludmila.

Aos amigos que fiz durante a minha graduação: Moema, Camila, Clara, Artur, Tiago Aécio, Denise, Plínio, Priscila e Giovana.

Aos amigos que fiz durante o mestrado: Cecília, Camila, Pablo, Chico, Tiago Araújo, Lázaro, Douglas e Joaquim.

Aos amigos ONG: Tati, Elaine, Alexandre, Jaqueline e Manoel. Nunca imaginei que as caipirinhas toda terça-feira fossem levar a esse nível de amizade.

Aos amigos que não lembrei enquanto escrevia esse agradecimento: quem provar que deveria estar aqui ganha uma cerveja.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

*A vida é uma agitação feroz e sem finalidade*

—MANUEL BANDEIRA



## RESUMO

Nesta dissertação apresentamos um estudo numérico sobre o modelo de Heisenberg em trimeros acoplados, motivados pelos compostos químicos de fórmula química  $A_3Cu_3(PO_4)_4$  (onde  $A = Ca, Sr, \text{ ou } Pb$ ), polímeros que apresentam três íons magnéticos por célula unitária. O foco principal está nas propriedades do estado fundamental, nas excitações de baixa energia e nas propriedades termodinâmicas desse modelo. Para o estudo do estado fundamental e das primeiras excitações utilizamos dois métodos numéricos: o algoritmo de Lanczos de diagonalização exata (DE) e o grupo de renormalização da matriz densidade (sigla em inglês: DMRG). Por outro lado, as propriedades termodinâmicas foram investigadas através do método de Lanczos para temperatura finita (sigla em inglês: FTLM). O hamiltoniano do modelo apresenta dois acoplamentos: o intertrimeros  $J_2$  e o intratrimeros  $J_1$ . Estudamos as propriedades físicas do modelo em função de  $J$  ( $J = \frac{J_2}{J_1}$ ), do campo magnético  $H$  e da temperatura  $T$ . À campo nulo, o estado fundamental exhibe três fases ao variarmos  $J$ : uma fase ferrimagnética (FERRI), presente para  $0 < J \leq 1$ ; uma fase intermediária com ordem espiral de curto alcance, presente para  $-0.31 < J < 0$ ; e identificamos uma fase antiferromagnética crítica, caracterizada através do decaimento com lei de potência da função de correlação, para  $-1 \leq J < -0.30$ .

Na fase FERRI ( $0 < J \leq 1$ ), as primeiras excitações são dois modos de onda de spin ferromagnéticos, um com *gap* e outro sem *gap* (um modo de Goldstone), e um modo antiferromagnético responsável pelo aparecimento de um platô na curva de magnetização dependente do campo magnético. Na presença de campo magnético, três fases são encontradas: a fase FERRI, que persiste até um campo crítico finito, uma fase ferromagnética não-saturada e, finalmente, a fase ferromagnética saturada. Neste contexto, a magnetização dependente da temperatura exhibe um mínimo característico que foi dito ser uma propriedade universal de sistemas quase-unidimensionais com *gap* de spin. Por outro lado, a dependência de  $\chi(T)T$  com  $T$ , onde  $\chi$  é a suscetibilidade magnética, exhibe um mínimo característico de ferrimagnetos quase-unidimensionais. Comparando os resulta-

dos numéricos a dados experimentais encontrados na literatura, foi possível estimar os parâmetros do hamiltoniano de trimeros acoplados que fornecem uma previsão que melhor se ajusta às medidas experimentais. Além disso, o calor específico em função da temperatura exibe pico duplo, o que está diretamente associado ao gap entre as bandas de energia de um mágnon.

Na fase espiral ( $-0.31 < J < 0$ ), o primeiro modo de onda de spin não apresenta *gap* e exibe características antiferromagnéticas. A função de correlação apresenta decaimento com lei de potência e uma componente espiral. Esta componente é responsável pelo surgimento de um pico no fator de estrutura magnético em um vetor de onda não comensurável com a rede. Na fase antiferromagnética crítica ( $-1 \leq J < -0.30$ ), o primeiro modo de onda de spin não apresenta *gap*, enquanto que a função de correlação exibe características antiferromagnéticas e decaimento com lei de potência. Esta fase também foi estudada através do fator de estrutura magnético. Na fase espiral e antiferromagnética, quando variamos o campo magnético encontramos quatro fases, a saber: uma fase crítica em que a magnetização ( $M$ ) varia continuamente com o campo, uma fase FERRI induzida pelo campo, com platô em  $M = 1/6$ , uma fase ferromagnética não-saturada e finalmente a fase ferromagnética saturada.

**Palavras-chave:** Sistemas Quase-unidimensionais, Modelo de Heisenberg, Transições de Fases Quânticas, Ferrimagnetismo

## ABSTRACT

We present a numerical study on the Heisenberg model for coupled trimers, motivated by the chemical compounds with formula  $A_3Cu_3(PO_4)_4$  (where  $A = Ca, Sr, \text{ or } Pb$ ), polymers that have three magnetic ions per unit cell. The main focus is on the properties of the ground state, the low-energy excitations and thermodynamic properties of this model. To study the ground state and first excitations, we use two numerical methods: the Lanczos algorithm for exact diagonalization (ED) and Density Matrix Renormalization Group (DMRG). Furthermore, the thermodynamic properties were investigated through the Finite Temperature Lanczos Method (FTLM). The Hamiltonian of the model has two exchange parameters: the inter-trimer  $J_2$  and the intra-trimer  $J_1$ . We have studied the physical properties of the model in terms of  $J$ , defined as the ratio of the couplings, the magnetic field  $H$  and temperature  $T$ . The ground state displays three key phases as  $J$  is varied: a ferrimagnetic (FERRI) phase, for  $0 < J \leq 1$ ; an intermediate phase presenting short-range spiral ordering, for  $-0.30 < J < 0$ , and a critical antiferromagnetic phase, characterized by a power-law decay of the correlation function, for  $-1 \leq J < -0.31$ .

In the FERRI phase ( $0 < J \leq 1$ ), the first excitations are two ferromagnetic spin wave modes, one with a gap and the other gapless (the Goldstone mode), and a gapped antiferromagnetic spin wave mode which is responsible for a plateau in the magnetization curve as a function of magnetic field. In fact, in the presence of a magnetic field, three phases are found: the FERRI phase, which persists up to a finite critical field, an unsaturated ferromagnetic phase and, finally, the saturated ferromagnetic one. In this context, the temperature-dependent magnetization displays a characteristic minimum that was claimed to be a universal property of gapped quasi-one-dimensional systems. Moreover, the dependence of  $\chi(T)T$  with  $T$ , where  $\chi$  is the magnetic susceptibility, exhibits a minimum characteristic of quasi-one-dimensional ferrimagnets. Comparing the numerical results with known experimental data, it was possible to estimate the parameters of the coupled trimers Hamiltonian to provide a prediction that best fits the experimental mea-

surements. Furthermore, the specific heat as a function of temperature displays a double peak structure, which is directly associated with the gap between the magnon energy bands.

In the spiral phase ( $-0.31 < J < 0$ ), the first spin wave mode is gapless and displays antiferromagnetic characteristics. The correlation function shows a power law decay and an spiral component. This component is responsible for the appearance of a peak in the magnetic structure factor in a wave vector not commensurate with the lattice. In the antiferromagnetic critical phase ( $-1 \leq J < -0.30$ ), the first spin wave mode is gapless, while the correlation function is antiferromagnetic and displays a power-law decay. This phase was also studied by the magnetic structure factor. In these two latter phases, when we vary the magnetic field, we find four phases, namely: a critical phase, in which the magnetization ( $M$ ) varies continuously with the field, a field-induced FERRI phase, with plateau at  $M = 1/6$ , an unsaturated ferromagnetic phase and finally the saturated ferromagnetic phase.

**Keywords:** Quasi-one-dimensional Systems, Heisenberg Model, Quantum Phase Transitions, Ferrimagnetism.

# SUMÁRIO

<b>Capítulo 1—Introdução</b>	1
<b>Capítulo 2—Trímeros Acoplados de Heisenberg</b>	5
2.1 Hamiltoniano . . . . .	5
2.2 Compostos Associados . . . . .	6
<b>Capítulo 3—Métodos Numéricos</b>	11
3.1 O Algoritmo de Lanczos . . . . .	11
3.2 Método de Lanczos para Temperaturas Finitas . . . . .	14
3.3 DMRG . . . . .	17
3.4 Aplicação de FTLM . . . . .	18
<b>Capítulo 4—Estado Fundamental e Primeiras Excitações</b>	24
4.1 Energia e Spin Total . . . . .	24
4.2 Correlações e Ordem Magnética . . . . .	30
4.3 Platôs de Magnetização e Fases Induzidas pelo Campo . . . . .	36
<b>Capítulo 5—Propriedades Termodinâmicas</b>	41
5.1 Calor Específico e Suscetibilidade Magnética . . . . .	41
5.2 Características Universais de Sistemas com $GAP$ de Spin . . . . .	48
<b>Capítulo 6—Conclusões</b>	52

SUMÁRIO	xii
<b>Apêndice A—Simetria de Troca Local</b>	54
<b>Referências Bibliográficas</b>	56

## LISTA DE FIGURAS

2.1	Esquema do modelo de trímeros acoplados de Heisenberg. As linhas em preto, azul e vermelho representam as interações $J_1$ , $J_2$ e $J_3$ , respectivamente, presentes no hamiltoniano. . . . .	7
2.2	Polímeros magnéticos que podem ser descritos pelo hamiltoniano de Heisenberg em trímeros acoplados. Em todos os casos o íon de cobre é o único íon com spin líquido igual 1/2. (a) $A_3Cu_3(PO_4)_4$ [27]; (b) $Cu_3(P_2O_6OH)_2$ [28]; (c) $Cu_3Cl_6(H_2O)_2 \cdot 2H_8C_4SO_2$ [29]; (d) $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ [30–34]. . .	8
3.1	(a) Suscetibilidade do composto $Cu_3(P_2O_6OH)_2$ [28] comparada com resultados de Monte Carlo Quântico. (b) Suscetibilidade calculada através de FTLM para cadeias com os tamanhos indicados na figura. . . . .	20
3.2	Suscetibilidade magnética para um sistema com oito trímeros antiferromagnéticos livres. Comparação entre o resultado analítico e o obtido por meio do FTLM; no detalhe temos o erro relativo para três números de amostras $R$ diferentes. A principal limitação do FTLM está nos tamanhos acessíveis, o que implica em erros maiores no limite $T \rightarrow 0$ . . . . .	23
4.1	Cálculo de DMRG, retendo até 200 estados, para a energia do estado fundamental por partícula como função do acoplamento $J$ para cadeias com 81 células. A previsão de teoria de perturbação de segunda ordem [39] é indicada pela linha vermelha cheia. . . . .	25
4.2	<i>Gap</i> $\Delta^+$ como função de $J$ . Para $J \geq 0$ , $\Delta^+$ é não nulo, enquanto que para $J < 0$ , $\Delta^+$ é nulo. Os dados de DE foram obtidos para os tamanhos indicados no gráfico, enquanto que os de DMRG, retendo até 200 estados, são relativos a uma cadeia com 81 células unitárias. . . . .	25

4.3	Três primeiros modos de onda de spin para $J > 0$ , obtidos por diagonalização exata em sistemas de (●) 12, (■) 18, (▲) 24 e (◆) 30 sítios. . . . .	27
4.4	Dependência com $J$ de (●) $E(q = 0)$ e de (■) $E(q = \pi)$ para os três primeiros modos de onda de spin, para $J > 0$ , obtido por DE em um sistema com 10 células unitárias. . . . .	28
4.5	Cálculo de DE para os três primeiros modos de onda de spin em cadeias com (◆) 18, (●) 24 e (■) 30 sítios, acoplamento $J = -0.30$ . . . . .	29
4.6	Cálculo de DE para os três primeiros modos de onda de spin em cadeias com (◆) 18, (●) 24 e (■) 30 sítios, acoplamento $J = -1.00$ . . . . .	29
4.7	Função de correlação entre os spins da sub-rede $A$ . Usamos DMRG, re- tendo até 200 estados, em um sistema de 81 células unitárias. O limite de $C(x)$ constante para $x$ muito grande constata a ordem de longo alcance exibida pelo sistema. A curva preta é o limite constante para $J = 0.40$ . . . . .	31
4.8	Fator de estrutura magnético para um sistema com oito células unitárias e $J = 1.00$ , obtidos através de DE. O detalhe mostra o crescimento extensivo dos picos com o tamanho do sistema, caracterizando a ordem magnética de longo alcance. . . . .	32
4.9	Fator de estrutura magnético para um sistema com oito células unitárias e $J = -0.30$ , também obtido por diagonalização exata. Para essa região de acoplamento, o vetor de onda em que ocorre o máximo indica a existência de uma ordem incommensurável. . . . .	33
4.10	Fator de estrutura magnético, obtido de DMRG, re- tendo até 150 estados, em um sistema com 102 células unitárias e acoplamentos $J$ negativos. A mudança na curva indica a variação da modulação dos spins ao longo da cadeia. . . . .	33
4.11	Função de correlação spin-spin entre spins da sub-rede $A$ em função da distância obtida através de DE para oito células unitárias. O comporta- mento de lei de potência é característico dos estados críticos. O valor do expoente varia com o valor do acoplamento $J$ e pode ser encontrado na tabela abaixo. . . . .	34



- 4.12 Função de correlação spin-spin entre spins da sub-rede A como função da distância obtida através de DMRG, retendo-se até 200 estados, para cadeias com até 121 células unitárias. O comportamento de lei de potência, característico dos estados críticos, fica evidenciado para  $J = -1$ . A curva que melhor descreve essa correlação é  $0.210x^{-0.965}$ , com erro médio quadrático de 0.2%, indicada pela linha preta. . . . . 35
- 4.13 Fator de estrutura magnético para um sistema com oito células unitárias e  $J = -1.00$ , obtidos através de DE. No detalhe temos o valor do pico como função do tamanho do sistema. . . . . 35
- 4.14 Valor do vetor de onda  $q^*$  em que  $S(q)$  apresenta máximo como função de  $J$ . Obtido pelo algoritmo de Lanczos para cadeias com oito células unitárias. 36
- 4.15 Valor do vetor de onda  $q^*$  em que  $S(q)$  apresenta máximo como função de  $J$ . Obtido por DMRG para cadeias de 102 células unitárias. . . . . 37
- 4.16 Energia por partícula como função da magnetização por partícula, obtido através de DMRG para uma cadeia de 121 células unitárias. A transição que ocorre em  $M = 1/6$ , é responsável pelo surgimento do platô na curva de magnetização. . . . . 38
- 4.17 Magnetização por partícula versus campo na fase ferrimagnética, calculada com DMRG, para uma cadeia com 121 células unitárias, retendo até 243 estados. O pequeno degrau acima do platô ocorre em  $M = \frac{1}{6}$  e é devido a efeitos de tamanho finito. . . . . 39
- 4.18 Magnetização por partícula versus campo para acoplamentos  $J$  negativos (fases espiral e antiferromagnética), calculada com DMRG, para uma cadeia com 121 células unitárias, retendo até 243 estados. O pequeno degrau acima do platô em  $M = \frac{1}{6}$  ocorre devido a efeitos de tamanho finito. . . . 40
- 4.19 Diagrama de fases  $H$  versus  $J$ , obtido através de DMRG. Os pontos cheios representam dados para cadeias com 121 células unitárias; os pontos vazados representam os dados para cadeias com 81 células unitárias.  $H_{c1}$  em preto,  $H_{c2}$  em vermelho e  $H_{c3}$  em azul. . . . . 40

- 5.1 (a) Calor específico por sítio para uma cadeia com acoplamento  $J = 0.40$  para os valores de campo magnético  $H$  indicados, calculado através de FTLM. (b) Calor específico por mol de unidade de fórmula química do composto  $\text{Pb}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$  (medido por [36]); nesse caso tem-se a contribuição do calor específico dos fônons somada a contribuição magnética. . . . . 43
- 5.2 Suscetibilidade  $\chi$  vezes temperatura  $T$  em função de  $T$  para uma cadeia com acoplamento  $J = 0.20$  e para os valores de campo magnético  $H$  indicados. . . . . 44
- 5.3 Dependência da temperatura  $T^*$  em que  $\chi T$  exibe o mínimo característico em função do acoplamento  $J$ , para os valores de campo magnético  $H$  indicados. . . . . 44
- 5.4 Produto da suscetibilidade molar  $\chi$  e da temperatura  $T$  em função de  $T$  para a cadeia de trímeros acoplados com  $J_1 = 78.8K$ ,  $J_2 = 0.38J_1$  e  $g = 2.075$ . Dados experimentais para o composto  $\text{Pb}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$  da Ref. [36]. 45
- 5.5 Produto da suscetibilidade molar  $\chi$  e da temperatura  $T$  em função de  $T$  para a cadeia de trímeros acoplados com  $J_1 = 112K$ ,  $J_2 = 0.12J_1$  e  $g = 2.15$ . Dados experimentais para o composto  $\text{Sr}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$  da Ref. [37]. 45
- 5.6 Produto da suscetibilidade molar  $\chi$  e da temperatura  $T$  em função de  $T$  para a cadeia de trímeros acoplados com  $J_1 = 112K$ ,  $J_2 = 0.13J_1$  e  $g = 2.086$ . Dados experimentais para o composto  $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$  da Ref. [37]. . . . . 46
- 5.7 Suscetibilidade  $\chi$  vezes temperatura  $T$  versus  $T$  para uma cadeia com acoplamento  $J = -1.00$ , . . . . . 47
- 5.8 Magnetização por sítio em função do campo magnético  $H$  para  $J = 0.4$  e temperaturas indicadas. O resultado referente a temperatura nula foi obtido através de DMRG para um sistema com 121 células unitárias e retendo até 200 estados. . . . . 48
- 5.9 Magnetização por sítio  $M$  em função da temperatura  $T$  para uma cadeia com 24 sítios com acoplamento  $J = 1$ , para campos maiores que o campo crítico. O valor  $M = \frac{1}{6}$  indicado no gráfico é a magnetização do estado fundamental. . . . . 51

# INTRODUÇÃO

Nossa experiência cotidiana nos mostra que vivemos num mundo tridimensional, por isso o estudo de sistemas de baixa dimensionalidade foi visto inicialmente como um “laboratório” para o desenvolvimento de teorias que posteriormente seriam aplicadas em sistemas tridimensionais. Entretanto, sistemas tridimensionais exibem simetrias que seus análogos com menores dimensões não apresentam, exibindo algumas características diferentes. Como exemplo desse fato, temos a Teoria de Líquidos de Fermi [1–3], a qual descreve a maioria dos metais em três dimensões mas falha quando aplicada a sistemas unidimensionais [4] devido à divergência do infravermelho. Flutuações quânticas e térmicas são mais acentuadas nos sistemas de baixa dimensão, o que favorece o surgimento de fenômenos e fases que não são encontrados nos análogos tridimensionais.

Por outro lado, mesmo com a simplicidade dos sistemas unidimensionais, soluções exatas de modelos de muitos corpos nem sempre são possíveis de se obter; e, em alguns casos, quando obtidas, a conexão com as características observadas não é uma tarefa trivial. Essa limitação incentivou o surgimento de várias técnicas analíticas e numéricas para investigar as propriedades desses sistemas.

Sistemas unidimensionais (1D) também estão sujeitos a um forte vínculo topológico: seus elementos não podem mudar de lugar entre si. Esse fato adquire fortes consequências em sistemas quânticos: as excitações elementares podem ser tratadas tanto como excitações fermiônicas quanto bosônicas, de forma igualmente válida. Nesse caso, o que muda no sistema são as interações apresentadas: alguns sistemas de bósons fortemente interagentes podem ser mapeados em sistemas de férmions com interações mais simples e vice-versa. Essa conexão pode ser realizada através da bosonização e de fermionização das quase partículas.

Nos últimos anos foram sintetizados vários compostos químicos que apresentam átomos dispostos em forma de cadeias unidimensionais. O desenvolvimento de redes ópticas

também forneceu várias realizações experimentais desses sistemas de baixa dimensionalidade [5]. Nos sistemas magnéticos, em estado sólido, as interações são determinadas pelas características do composto: distância entre os sítios magnéticos, a superposição entre os orbitais, etc. Dessa forma, cada composto representa um sistema com acoplamentos específicos que podem sofrer alguma alteração com a variação de parâmetros externos. Por outro lado, nas redes ópticas, a interação entre os átomos confinados é controlada de forma mais fina, permitindo o estudo de transições de fase previstas teoricamente. Alguns compostos podem apresentar na sua estrutura cadeias unidimensionais fracamente ligadas por acoplamentos muito menores que os existentes no interior das cadeias, esses são os chamados compostos quase-unidimensionais. Esses compostos apresentam uma transição para uma ordem tridimensional para temperaturas abaixo de uma temperatura crítica  $T_N$ .

O modelo da Física de muitos corpos unidimensional mais simples é a cadeia de spin  $1/2$  de Heisenberg com interações antiferromagnéticas entre sítios primeiros-vizinhos. Este modelo é apropriado para descrever as propriedades de alguns compostos magnéticos com características isolantes. A interação entre dois spins é dada por  $J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ , conhecida como interação de troca (*exchange*), onde  $\mathbf{S}_1$  e  $\mathbf{S}_2$  representam operadores quânticos de spin. Anderson mostrou [6], utilizando teoria de perturbação de segunda ordem, que o hamiltoniano antiferromagnético de Heisenberg é o limite de forte acoplamento do modelo de Hubbard [7]. Portanto, o hamiltoniano de Heisenberg deve ser compreendido como um hamiltoniano efetivo, onde o parâmetro  $J$  descreve tanto a parte cinética quanto a parte relacionada a repulsão coulombiana entre os elétrons.

Considere, por exemplo, um dímero com dois spins  $1/2$ . No estado fundamental, os spins se alinham antiferromagneticamente, para  $J > 0$ , formando um singleto com energia  $-3J/4$ ; enquanto que para  $J < 0$ , o estado é ferromagnético, um tripleto com energia  $J/4$ . Por isso os acoplamentos positivos são chamados antiferromagnéticos e os negativos de ferromagnéticos. Em sistemas maiores com mais íons magnéticos interagentes, podem existir acoplamentos com ambos os sinais, a competição entre esses acoplamentos determina o estado fundamental. Inicialmente foram estudados os sistemas mais simples em que os acoplamentos são não nulos apenas para sítios primeiros-vizinhos, contudo em sistemas reais essa aproximação nem sempre é válida. Pode-se encontrar sistemas que

exibem acoplamentos entre sítios mais distantes, células unitárias complexas no hamiltoniano, bem como anisotropias.

Uma ampla classe de sistemas 1D com estado fundamental quântico crítico pode ser descrita pela Teoria dos Líquidos Quânticos de Luttinger (TLL) [4]. Nesses estados o sistema se encontra correlacionado em todas as escalas de comprimento, sem apresentar um comprimento característico; não existe ordem de longo alcance e a função de correlação spin-spin apresenta decaimento com lei de potência com a distância entre os spins. Devido a esse caráter crítico, a presença do menor acoplamento residual entre as cadeias pode induzir ordem tridimensional nesses sistemas, e por esse motivo, muitos pesquisadores afirmam que fases de líquido de Luttinger não foram observadas diretamente. Lake *et al.* [8] estudaram, via difração de nêutrons, as primeiras excitações do composto de fórmula  $\text{KCuF}_3$ ; seus resultados indicaram que esse composto possui interações antiferromagnéticas do tipo Heisenberg apenas entre os sítios primeiros vizinhos. Esse modelo apresenta comportamento quântico crítico e as previsões da TLL estão em excelente concordância com os resultados experimentais desse composto.

Dentro da classe de sistemas quase-1D cujo hamiltoniano exibe uma célula unitária com mais de um sítio magnético encontra-se a cadeia de trímeros acoplados de Heisenberg (spin  $\frac{1}{2}$ ). Sistemas quase-1D como estes podem exibir ferromagnetismo não saturado.

Neste trabalho apresentamos um estudo numérico sobre o estado fundamental, as primeiras excitações e as propriedades termodinâmicas de cadeias de trímeros de spin  $\frac{1}{2}$  acoplados de Heisenberg com acoplamentos semelhantes aos polímeros de fórmula química  $\text{A}_3\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$  (mais detalhes sobre esses compostos serão dados no próximo capítulo). As grandezas calculadas serão funções dos acoplamentos, do campo magnético e do tamanho dos sistemas. Visto que estamos interessados no limite termodinâmico, particularmente na existência de ordem magnética de longo alcance, faremos extrapolações dos dados obtidos em tamanho finito para tal limite quando não atingirmos a região assintótica.

A dissertação segue com o seguinte roteiro: no Capítulo 2, discutiremos alguns compostos cujas propriedades magnéticas podem ser descritas pelo hamiltoniano de Heisenberg de trímeros acoplados; no Capítulo 3, descreveremos os métodos numéricos utilizados na obtenção dos resultados; no Capítulo 4, apresentaremos os resultados referentes ao estado fundamental e às primeiras excitações como função do valor dos acoplamentos, do

campo magnético e do tamanho do sistema, no Capítulo 5 discutiremos as propriedades termodinâmicas; finalmente, no Capítulo 6, encontram-se as conclusões.

## CAPÍTULO 2

# TRÍMEROS ACOPLADOS DE HEISENBERG

Neste capítulo discutiremos o hamiltoniano de Heisenberg para trímeros acoplados, bem como alguns compostos cujas propriedades magnéticas podem ser descritas por esse modelo. As interações magnéticas de um composto são ditas obedecerem a um determinado hamiltoniano após um estudo estrutural detalhado através de um amplo conjunto de técnicas experimentais.

### 2.1 HAMILTONIANO

O modelo dos trímeros acoplados de Heisenberg com interações entre os sítios primeiros vizinhos possui três acoplamentos, esquematizados na Figura 2.1, e hamiltoniano para uma cadeia com  $N_c$  trímeros é dado por:

$$\mathcal{H} = J_1\mathcal{H}_1 + J_2\mathcal{H}_2 + J_3\mathcal{H}_3, \quad (2.1)$$

onde

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= \sum_1^{N_c} \mathbf{S}_{3i+1} \cdot [\mathbf{S}_{3(i-1)+3} + \mathbf{S}_{3i+2}] \\ \mathcal{H}_2 &= \sum_1^{N_c} \mathbf{S}_{3i+1} \cdot [\mathbf{S}_{3(i-1)+2} + \mathbf{S}_{3(i+1)}] \\ \mathcal{H}_3 &= \sum_1^{N_c} \mathbf{S}_{3i+2} \cdot \mathbf{S}_{3i+3}. \end{aligned}$$

Quando  $J_1 = J_2 > 0$  encontramos a “cadeia diamante” que foi estudada por Takano *et al.* [9]. Três fases são encontradas nessa cadeia, dependendo do parâmetro  $\lambda = \frac{J_3}{J_1}$ , a saber: para  $\lambda < 0.909$  o sistema exibe ordem ferrimagnética, para  $0.909 < \lambda < 2$  o sistema se encontra na fase tetrâmero-dímero e para  $\lambda > 2$  o sistema se encontra na fase dímero-monômero. Quando  $J_2 = 0$  e  $J_1 = J_3 > 0$  encontramos a cadeia linear de

Heisenberg com acoplamento entre os sítios primeiro vizinhos. Para  $\lambda = 0$  e  $J_1 = J_2$  (caso particular da cadeia diamante) temos o hamiltoniano de Heisenberg na chamada cadeia  $AB_2$ . Na presença dos três acoplamentos antiferromagnéticos, Okamoto *et al.* [10] investigaram o comportamento do estado fundamental do modelo e também encontraram três fases: a ferrimagnética, a fase dimerizada e a fase spin-fluido. O diagrama de fases foi construído numericamente utilizando critérios estabelecidos através de técnicas de bosonização, teoria de campo conforme e de grupo de renormalização.

Estudos do modelo de Heisenberg e de Hubbard para a cadeia  $AB_2$  foram realizados através de vários métodos numéricos e analíticos para diversos níveis de ocupação eletrônica (no modelo de Hubbard) e de acoplamentos. Para semi-preenchimento da banda, o estado ferrimagnético da cadeia  $AB_2$  [11–14] foi explicado para o modelo de Hubbard e de Heisenberg [14–16]. Além disso, os comportamentos críticos dos modelos de Heisenberg anisotrópico [17] e isotrópico [18, 19] na cadeia  $AB_2$  também foram considerados, incluindo sua versão esférica [20], e a mecânica estatística do modelo clássico [21]. Cadeias  $AB_2$  de Hubbard dopadas [11, 22] foram estudadas através de métodos Hartree-Fock, Monte Carlo quântico, diagonalização exata e grupo de renormalização da matriz de densidade (do inglês, DMRG) nos limites de repulsão coulombiana  $U$  fraca e forte [11], incluindo também o modelo  $t - J$  [23]<sup>1</sup> estudado via DMRG e *ansätze* variacionais recorrentes, bem como o limite de  $U$ -infinito [24] usando diagonalização exata. Modelos de Hubbard para semi-preenchimento da banda com a inclusão de outros acoplamentos também foram caracterizados: efeitos de interação elétron-fônon foram revelados através de métodos Hartree-Fock para a cadeia  $AB_2$  [25]. O modelo de rotores quânticos também foi estudado nessa cadeia [26].

## 2.2 COMPOSTOS ASSOCIADOS

Na Figura 2.2 encontramos alguns compostos cujas propriedades podem ser descritas pelo hamiltoniano da Eq. 2.1. Cada um deles possui um conjunto específico de acoplamentos. Em comum, temos que o spin está localizado no íon  $Cu^{2+}$ , os outros átomos são responsáveis pela formação da rede cristalina e pelos valores dos acoplamentos, determinados pela superposição dos orbitais dos elementos.

---

<sup>1</sup>O modelo  $t - J$  é o limite de forte acoplamento do modelo de Hubbard dopada.



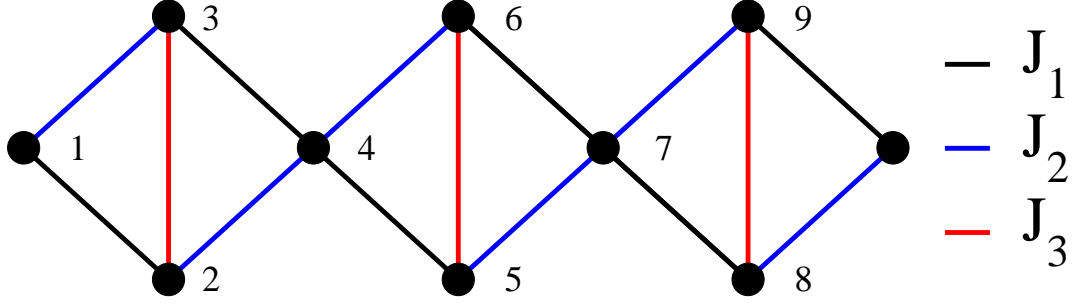


Figura 2.1: Esquema do modelo de trímeros acoplados de Heisenberg. As linhas em preto, azul e vermelho representam as interações  $J_1$ ,  $J_2$  e  $J_3$ , respectivamente, presentes no hamiltoniano.

Um dos compostos de interesse é o  $\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$  [29], onde os três tipos de acoplamentos estão presentes. Sua suscetibilidade magnética  $\chi$  vai a zero quando  $T$  vai a zero e existe um campo crítico ( $H_c \simeq 1\text{T}$ ) em que a magnetização deixa de ser nula. Segundo Okamoto *et al.* [10], uma quebra espontânea da invariância de translação do modelo seria necessária para explicar o estado fundamental não magnético e o platô de magnetização em  $M = 1/6$ .

Por outro lado, Honecker [35] mostrou que os dados experimentais deste composto poderiam ser descritos de forma mais precisa utilizando-se o acoplamento  $J_3 < 0$ . Para tal, utilizou métodos perturbativos confirmados por diagonalização exata. Entre seus resultados estão uma expansão até décima segunda ordem para a suscetibilidade magnética e os primeiros modos de onda de spin.

Nos compostos  $\text{A}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$  [27] ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Pb}$ ) os acoplamentos principais são  $J_1$  e  $J_2$ ; nesse caso  $J_3$  é nulo. O acoplamento dominante,  $J_1$ , é antiferromagnético (determinado por espalhamento inelástico de nêutrons [27]) e as interações intertrímeros  $J_2$  são fracas, formando praticamente um sistemas de trímeros isolados. Diversos experimentos foram realizados para esses compostos, e verificou-se que sua suscetibilidade exhibe características dos ferrimagnetos quase-1D. Além disso, foram medidos a magnetização, a suscetibilidade, o calor específico [36–38] e ordem magnética de longo alcance foi observada para temperaturas acima de 0.8 K (Ca), 0.9 K (Sr) e 1.3 K no caso do Pb (temperatura de ordenamento tridimensional em cada um desses compostos). Abaixo desta temperatura, o acoplamento entre cadeias não pode ser desprezado e o sistema entra numa fase tridimensional.

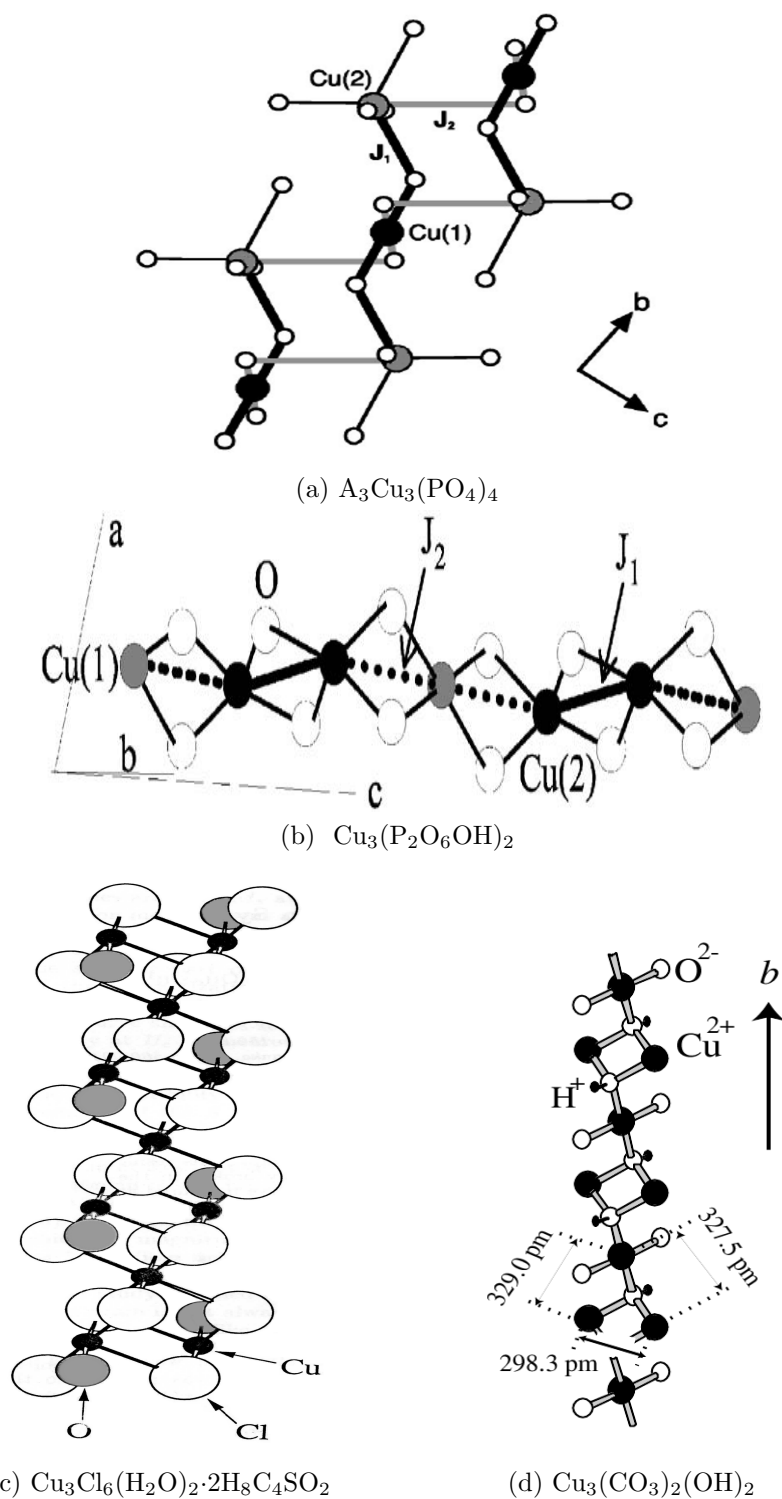


Figura 2.2: Polímeros magnéticos que podem ser descritos pelo hamiltoniano de Heisenberg em trímeros acoplados. Em todos os casos o íon de cobre é o único íon com spin líquido igual  $1/2$ . (a)  $A_3Cu_3(PO_4)_4$  [27]; (b)  $Cu_3(P_2O_6OH)_2$  [28]; (c)  $Cu_3Cl_6(H_2O)_2 \cdot 2H_8C_4SO_2$  [29]; (d)  $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$  [30–34].

Na estrutura desses compostos podemos encontrar átomos de Cu em duas configurações distintas: Cu(1) cercado por quatro átomos de oxigênio formando um plano, e Cu(2) cercado por cinco átomos de oxigênio formando uma pirâmide distorcida. O estudo de difração inelástica de nêutrons sugere ainda que pode existir um acoplamento  $J'_1$  entre os sítios segundo-vizinhos dentro de um mesmo trímero; contudo esse acoplamento é duas ordens de grandeza menor que o acoplamento  $J_1$ . O valor das interações  $J_2$  estaria no limite da precisão dos experimentos.

Belik *et al.* [36] sugerem que o valor dos acoplamentos inter-trímeros  $J_2$  é pelo menos 10 vezes menor que o acoplamento principal  $J_1$  e apontam a possibilidade do acoplamento  $J_2$  apresentar características ferromagnéticas. Sabe-se que o calor específico do modelo exibe dois máximos devido à existência de duas escalas de energia distintas no seu espectro. Nos sistemas reais a temperatura em que o primeiro máximo ocorre está abaixo da temperatura de ordenamento tridimensional  $T_N$ . Portanto, o valor em que o primeiro máximo ocorre não permite determinar o valor do acoplamento  $J_2$ . Por outro lado, devido ao comportamento FERRI desses compostos, a temperatura em que o mínimo característico da fase FERRI ocorre, juntamente com a temperatura do máximo principal talvez possibilitem determinar o valor dos acoplamentos.

As relações de dispersão das excitações magnéticas foram estudadas através de teoria de perturbação e de diagonalização exata [39]. Um modo *flat* é encontrado apenas para  $J = 1$  (cadeia  $AB_2$ , veja apêndice) ou para  $J = 0$  (trímeros livres). Entretanto, os autores utilizaram apenas acoplamentos antiferromagnéticos e  $J_2 = 0$ . O fator de estrutura magnético também foi calculado através do método Monte Carlo, confirmando o comportamento FERRI nessa região de parâmetros.

Outro composto que apresenta um platô em  $M = 1/6$  é o mineral azurita [30–33], cuja estrutura está esquematizada na Figura 2.2d. Neste sistema os três acoplamentos estão presentes, mas seus valores ainda não estão bem definidos. Finalmente, mencionamos o composto  $Cu_3(P_2O_6OH)_2$  [28] cujos acoplamentos  $J_1$  e  $J_3$  são ambos antiferromagnéticos. De fato, o estado fundamental exibe características antiferromagnéticas, como pode ser evidenciado pela sua suscetibilidade magnética (vide Figura 3.1).

Nesta dissertação, estamos interessados em descrever as propriedades das fases apresentadas pelo hamiltoniano da Eq. 2.1 com um conjunto de parâmetros capazes de des-

crever as respostas termodinâmicas dos polímeros de fórmula  $A_3Cu_3(PO_4)_4$  (Fig. 2.2a), onde o acoplamento  $J_2$  pode ser ferromagnético ou antiferromagnético e  $J_3 = 0$ . Realizamos um amplo estudo numérico, incluindo tanto propriedades do estado fundamental quanto as propriedades termodinâmicas, bem como os efeitos induzidos pela presença do campo magnético. Vamos admitir que o acoplamento principal seja  $J_1 (> 0)$ , apenas por conveniência, visto que a troca entre os acoplamentos  $J_1$  e  $J_2$  seria equivalente a uma mudança na ordem que os spins estão enumerados. Além disso, vamos calcular as energias reescaladas pelo valor do acoplamento  $J_1$ , mostrando assim as propriedades calculadas como função de  $J = \frac{J_2}{J_1}$  ( $|J| \leq 1$ ). A partir deste ponto, sempre que mencionarmos “trímeros acoplados”, estaremos nos referindo ao hamiltoniano 2.1 com  $J_3 = 0$  e  $|J| \leq 1$ .

# MÉTODOS NUMÉRICOS

Os sistemas que estamos interessados em descrever são constituídos por spins  $\frac{1}{2}$ . Cada um destes spin pode ser encontrado em dois estados: no autovalor de  $S_i^z = 1/2$  ou no autovalor  $S_i^z = -1/2$ . Dessa forma, um sistema formado por  $N$  spins possui um espaço de Hilbert com  $2^N$  estados, crescendo exponencialmente com o número de spins. A forma mais simples de estudar estes sistemas é através de diagonalização exata. Contudo, devido ao crescimento exponencial do espaço de Hilbert, o tamanho do sistema estudado torna-se um fator limitante. Com métodos de diagonalização completa, nos quais todo o espectro é calculado, é possível calcular as propriedades para sistemas de, aproximadamente, até 15 spins.

Os resultados desta dissertação foram obtidos por três métodos: (i) o algoritmo de Diagonalização Exata (DE) de Lanczos, (ii) o Grupo de Renormalização da Matriz Densidade (DMRG - sigla inglesa para *Density Matrix Renormalization Group*), utilizados para propriedades do estado fundamental e (iii) o Método de Lanczos para Temperaturas Finitas FTLM (do inglês *Finite Temperature Lanczos Method*), utilizado para propriedades termodinâmicas. Nas próximas seções faremos uma pequena descrição desses métodos. Detalhes sobre a implementação de cada método devem ser procurados nas referências citadas.

### 3.1 O ALGORITMO DE LANCZOS

O algoritmo de Lanczos de diagonalização exata [40] consiste em representar o hamiltoniano em uma base, a “base de Lanczos”, e a partir das propriedades dessa base, gerar uma representação aproximada do sistema em que as autoenergias do extremo do espectro convergem rapidamente com o número de estados utilizados na base. Cada estado da base é gerado usando-se apenas os dois estados anteriores, o que diminui o uso de recursos de memória em relação a outros métodos. Além disso, visto que estamos interessados nas

propriedades do estado fundamental e primeiras excitações, a convergência mais rápida nos extremos do espectro torna esse método muito atrativo. Com cerca de cem estados é possível calcular a energia do estado fundamental com precisão da ordem de  $10^{-8}$ . A seguir faremos a descrição de como a base de Lanczos é gerada e de algumas propriedades da mesma.

A construção da base de Lanczos inicia-se com um estado aleatório normalizado  $|0\rangle$ , o próximo estado é gerado aplicando-se o hamiltoniano a  $|0\rangle$  e separando a componente paralela a  $|0\rangle$  e a outra ortogonal a  $|0\rangle$ :

$$\mathcal{H}|0\rangle = \alpha_0|0\rangle + \beta_1|1\rangle. \quad (3.1)$$

Como  $\mathcal{H}$  é um operador hermitiano e  $|0\rangle$  é ortogonal a  $|1\rangle$ , podemos escrever os coeficientes  $\alpha_0 = \langle 0|\mathcal{H}|0\rangle$ , e  $\beta_1 = \langle 0|\mathcal{H}|1\rangle$  como números reais. Os próximos estados da base são gerados de acordo com a seguinte relação de recorrência:

$$\mathcal{H}|i\rangle = \gamma_{i-1}|i-1\rangle + \alpha_i|i\rangle + \beta_{i+1}|i+1\rangle. \quad (3.2)$$

Impondo que os estados sejam ortogonais, podemos calcular os coeficientes:

$$\begin{aligned} \alpha_i &= \langle i|\mathcal{H}|i\rangle, \\ \beta_i &= \langle i-1|\mathcal{H}|i\rangle, \\ \gamma_i &= \langle i+1|\mathcal{H}|i\rangle = \beta_{i+1}. \end{aligned}$$

Quando o número de estados da base for igual ao número total de estados do espaço de Hilbert  $M = N_{st}$ , temos  $\beta_M = 0$  e, portanto, teremos uma base completa para o espaço de Hilbert considerado. Nessa base podemos calcular as autoenergias e os autoestados exatamente. Por outro lado, se pararmos a construção da base com um número de estados menor  $M$  que a dimensão do espaço de Hilbert, teremos uma aproximação para o hamiltoniano, com  $M$  autoestados e autoenergias aproximados, tal aproximação é conhecida como ‘base de Lanczos truncada’. A representação do hamiltoniano na base de Lanczos possui forma de uma matriz tridiagonal (a qual pode ser facilmente diagonalizada pelos métodos numéricos padrão [41]) da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_M = \begin{pmatrix} \alpha_0 & \beta_1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \beta_1 & \alpha_1 & \beta_2 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \beta_2 & \alpha_2 & \beta_3 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_3 & \alpha_3 & \ddots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots & \alpha_{M-1} & \beta_M \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \beta_M & \alpha_M \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

O polinômio característico  $p_M(x)$  da aproximação obtida com  $M - 1$  estados está relacionado com os polinômios das aproximações com  $M - 1$  e  $M - 2$  estados da seguinte forma:

$$p_{M-1}(x) = (\alpha_{M-2} - x)p_{M-2}(x) - \beta_{M-2}^2 p_{M-3}(x), \quad (3.4)$$

de modo que, quando uma energia for igual em dois passos consecutivos, teremos encontrado uma autoenergia do hamiltoniano. Os polinômios característicos ainda podem ser utilizados para calcular os estados normalizados da base de Lanczos da seguinte forma:

$$\begin{aligned} |0\rangle &= p_0(\mathcal{H})|0\rangle \\ |1\rangle &= \frac{1}{\beta_1}(\mathcal{H} - \alpha_0)|0\rangle \\ &= p_1(\mathcal{H})|0\rangle \\ |2\rangle &= \frac{1}{\beta_2}((\mathcal{H} - \alpha_1)|1\rangle - \beta_1|0\rangle) \\ &= \frac{1}{\beta_1\beta_2}((\mathcal{H} - \alpha_1)p_1(\mathcal{H}) - \beta_1^2 p_0(\mathcal{H}))|0\rangle \\ &= \frac{1}{\beta_1\beta_2}p_2(\mathcal{H})|0\rangle \\ &\vdots \\ |i\rangle &= \frac{1}{\prod_{k=0}^i \beta_k} p_i(\mathcal{H})|0\rangle, \end{aligned}$$

definindo  $p_0(x) = 1$ . Essas relações permitem calcular a componente de um auto-estado

$|\epsilon_j\rangle$  na direção de cada elemento da base de Lanczos:

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_j | i \rangle &= \langle \epsilon_j | \frac{1}{\prod_{k=0}^i \beta_k} p_i(\mathcal{H}) | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{\prod_{k=0}^i \beta_k} \langle \epsilon_j | p_i(\mathcal{H}) | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{\prod_{k=0}^i \beta_k} p_i(\epsilon_j) \langle \epsilon_j | 0 \rangle \end{aligned}$$

De modo que um auto-estado não normalizado é escrito da seguinte forma:

$$|\epsilon_j\rangle = \sum \frac{1}{\prod_{k=0}^i \beta_k} p_i(\epsilon_j) | i \rangle. \quad (3.5)$$

Note, ainda, que se a energia  $\epsilon_j$  convergir quando a base estiver com  $M$  estados, o auto-estado  $|\epsilon_j\rangle$  pode ser escrito como uma combinação desses  $M$  estados, de modo que após a energia do estado fundamental convergir, seremos capazes de calcular qualquer grandeza relacionada a esse estado.

Em resumo, o algoritmo de Lanczos possibilita o estudo do estado fundamental e das primeiras excitações requerendo pouca memória, em relação a outros métodos de diagonalização, e apresentando rápida convergência, sem necessitar calcular todo o espectro.

### 3.2 MÉTODO DE LANCZOS PARA TEMPERATURAS FINITAS

A conexão entre as características microscópicas do modelo e as propriedades termodinâmicas é realizada exatamente através da função de partição do sistema, dada por:

$$Z = Tr(\exp(-\beta\mathcal{H})) = \sum E_n \exp(-\beta E_n) \quad (3.6)$$

onde  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ , com  $k_B$  sendo a constante de Boltzmann ( $k_B = 1$ , salvo indicado) e  $T$  é a temperatura absoluta. O somatório é realizado sobre todo o espectro de energia do sistema. Nos casos em que não há uma solução analítica completa ou uma teoria efetiva para alguma região de interesse, o estudo dessas propriedades está limitado pelos tamanhos acessíveis aos métodos de diagonalização exata completa, aos sistemas sem dopagens e sem frustração, regimes em que o Método de Monte Carlo apresenta o famoso “problema do sinal”.

Como uma alternativa, Jaklič e Prelovšek [42, 43] propuseram um procedimento ba-



seado no algoritmo de Lanczos para calcular propriedades termodinâmicas estáticas e dinâmicas: o Método de Lanczos para Temperaturas Finitas (do inglês, FTLM). Esse método é capaz de calcular propriedades estáticas e dinâmicas, inclusive na presença de dopagem e de frustração. Esse método sofre as mesmas limitações quanto aos tamanhos acessíveis ao Algoritmo de Lanczos. Faremos, a seguir, uma breve descrição desse método para o cálculo da média de um operador estático  $A$ .

O valor médio de um operador  $A$  no ensemble canônico é dado por:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{l=1}^{N_{st}} \langle l | \exp(-\beta \mathcal{H}) A | l \rangle, \quad (3.7)$$

onde  $N_{st}$  é o número de estados,  $\mathcal{H}$  é o hamiltoniano,

$$Z = \sum_{l=1}^{N_{st}} \langle l | \exp(-\beta \mathcal{H}) | l \rangle \quad (3.8)$$

é a função de partição e os estados  $|l\rangle$  formam uma base para o espaço de Hilbert. Se expandirmos  $\exp(-\beta \mathcal{H})$  em série de Taylor, teremos:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{l=1}^{N_{st}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^k}{k!} \langle l | \mathcal{H}^k A | l \rangle. \quad (3.9)$$

Representando os termos  $\langle l | \mathcal{H}^k A | l \rangle$  em uma base de Lanczos iniciada com o estado  $|l\rangle$ , encontraremos:

$$\langle l | \mathcal{H}^k A | l \rangle = \sum_{i=1}^{N_{st}} \langle l | \phi_i^l \rangle \langle \phi_i^l | A | l \rangle (\epsilon_i^l)^k \quad (3.10)$$

onde  $|\phi_i^l\rangle$  é o  $i$ -ésimo autoestado de  $\mathcal{H}$  com autoenergia  $(\epsilon_i^l)$  obtido a partir do vetor inicial  $|l\rangle$ . Substituindo a Eq. (3.10) na Eq. (3.9) temos:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{l=1}^{N_{st}} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{i=1}^{N_{st}} \frac{(-\beta)^k}{k!} \langle l | \phi_i^l \rangle \langle \phi_i^l | A | l \rangle (\epsilon_i^l)^k = \frac{1}{Z} \sum_{l=1}^{N_{st}} \sum_{i=1}^{N_{st}} \langle l | \phi_i^l \rangle \langle \phi_i^l | A | l \rangle \exp(-\beta \epsilon_i^l) \quad (3.11)$$

Se optarmos por calcular o último somatório da expressão acima apenas sobre  $M$  estados estaremos introduzindo um erro da ordem de  $\beta^{-(M+1)}$  no resultado obtido. Por outro lado, esta expressão não é operacional porque ainda precisamos calcular o somatório sobre toda uma base  $|l\rangle$ . Se o somatório for realizado apenas sobre um conjunto de  $R$  estados

escolhidos aleatoriamente, pode-se mostrar [42] que o erro cometido é da ordem de  $\sqrt{\frac{1}{N_{st}R}}$  na região de altas temperaturas e da ordem de  $\sqrt{\frac{1}{R}}$  na região de baixas temperaturas. Esse é o ponto mais frágil do FTLM, mas acredita-se que os estados mais representativos serão capturados pela amostragem aleatória. Portanto, a expressão para a média de um operador  $A$  estático, segundo o FTLM, se escreve:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{r=1}^R \sum_{i=1}^M \langle r | \phi_i^r \rangle \langle \phi_i^r | A | r \rangle \exp(-\beta \epsilon_i^r) \quad (3.12)$$

com função de partição dada por:

$$Z = \sum_{r=1}^R \sum_{i=1}^M \langle r | \phi_i^r \rangle \langle \phi_i^r | r \rangle \exp(-\beta \epsilon_i^r). \quad (3.13)$$

Note que o método possui dois parâmetros:  $R$  e  $M$ , o número de estados na amostragem aleatória e o número de estados na base de Lanczos truncada, respectivamente.

A principal deficiência desse método está no limite  $T \rightarrow 0$  para o qual a média tem uma convergência mais lenta. Para contornar essa limitação, foi proposta uma versão simétrica do método: o LTLM [44] (do inglês: *Low-Temperature Lanczos Method*). Esse procedimento utiliza duas bases de Lanczos com  $M$  estados cada, e  $R$  estados aleatórios. Segundo a prescrição desse método a média de um operador  $A$  se escreve:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{r=1}^R \sum_{i,j=1}^M \langle r | \phi_i^r \rangle \langle \phi_i^r | A | \varphi_j^r \rangle \langle \varphi_j^r | r \rangle \exp(-0.5\beta(\epsilon_i^r + \epsilon_j^r)) \quad (3.14)$$

onde  $|\phi_i^r\rangle$  é o  $i$ -ésimo auto-estado aproximado de  $\mathcal{H}$ , calculado a partir da primeira base de Lanczos que se iniciou com  $|r\rangle$ ; e  $|\varphi_j^r\rangle$  é o  $j$ -ésimo auto-estado calculado na segunda base, que se iniciou com o último estado  $|\phi_M^r\rangle$  da primeira. Nessa versão, a média sobre o estado fundamental é recuperada no limite  $T = 0$ .

Menciona-se, ainda, que para o mesmo número de estados  $R$  e  $M$ , o LTLM converge mais rapidamente para o limite de baixas temperaturas que o FTLM [45]. Por outro lado, o LTLM necessita de mais memória de máquina e de maior tempo de execução que o FTLM. Nessa dissertação, os resultados apresentados para temperatura finita foram calculados utilizando-se o FTLM.

### 3.3 DMRG

O DMRG [46–49] é um dos métodos mais versáteis para o estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas com uma dimensão. Como um método de grupo de renormalização, o DMRG utiliza um espaço de Hilbert com número máximo de estados constante e predefinido, enquanto o tamanho do sistema cresce até que o critério de finalização seja atingido. Portanto, para descrever o DMRG, precisamos discutir três aspectos fundamentais: como ocorre o crescimento do sistema, quais estados serão mantidos (truncagem) e qual o critério de finalização do método. A seguir faremos a descrição desses três pontos.

No DMRG, o sistema cresce em dois blocos, o da esquerda e o da direita, que inicialmente possuem apenas um sítio magnético cada. O crescimento se dá com o acréscimo de dois sítios magnéticos no centro da cadeia. Cada sítio possui espaço de Hilbert com  $D$  estados ( $D$  depende do modelo em estudo), portanto quando o sistema se encontrar com  $N$  sítios seu espaço de Hilbert terá dimensão  $D^N$ . Quando o espaço de Hilbert estiver com dimensão maior que o número de estados que desejamos manter, entra em cena o processo de truncagem da base, o qual será descrito a seguir.

No Grupo de Renormalização de Wilson [50] os estados escolhidos são os estados de mais baixa energia de cada bloco. Esse procedimento se mostrou eficaz no modelo de Kondo [50]; entretanto, sua aplicação em sistemas fermiônicos, como o modelo de Hubbard, se mostrou problemática [51–53]. Diferentemente do Grupo de Renormalização de Wilson, o DMRG utiliza a matriz densidade reduzida  $\rho$  dos blocos como critério matemático para decidir quais estados devem ser retidos. Assumindo  $\psi_{i,j}$  reais e que  $|i\rangle$  é o conjunto de estados da base da esquerda,  $|j\rangle$  é o conjunto de estados do bloco da direita, onde o estado do sistema é dado por:

$$|\psi_{i,j}\rangle = \sum \psi_{i,j} |i\rangle |j\rangle, \quad (3.15)$$

define-se a densidade reduzida do bloco da esquerda como:

$$\rho_{i,i'} = \sum_j \psi_{i,j} \psi_{i',j}. \quad (3.16)$$

Os  $M$  estados mantidos no espaço de Hilbert serão escolhidos da seguinte forma: a matriz

densidade é diagonalizada e escolhe-se seus  $M$  autoestados de maiores autovalores, isto é, escolhe-se manter os  $M$  estados com maior peso. Dessa forma, o DMRG procura o conjunto dos estados mais representativos na descrição do sistema em um dado tamanho. O erro cometido nessa truncagem é da ordem da soma das densidades dos estados descartados. Tipicamente, com uma centena de estados, o erro descartado é menor que  $10^{-6}$ .

A partir desse ponto, segue-se crescendo o sistema e truncando o espaço de Hilbert até que o critério de finalização seja atingido. Basicamente, existem dois critérios distintos usados para finalização: DMRG de tamanho infinito e DMRG de tamanho finito. No DMRG de tamanho infinito, o sistema cresce até que uma grandeza intensiva que se deseja estudar ( como por exemplo a energia por partícula ou magnetização ) convirja. Esse método pode apresentar alguns vícios de crescimento, o que desestimula a sua utilização. De outra forma, no DMRG de tamanho finito o sistema cresce até que atinja o tamanho que se deseja descrever; a partir desse ponto, inicia-se um procedimento para reduzir os possíveis erros causados pelo processo de crescimento. Nesse ponto, o crescimento de um bloco é acompanhado pela redução do outro, mantendo o tamanho do sistema constante. Quando um dos blocos se reduzir a um sítio, a ordem de crescimento se inverte, e este passa a crescer com a redução do outro. Quando os blocos voltarem a possuir o mesmo tamanho, dizemos que uma *sweep* foi concluída. Esse procedimento se repete até que a energia não mais varie dentro do intervalo pré-definido entre duas *sweeps* sucessivas.

Calculando a grandeza de interesse em sistemas de tamanhos diferentes é possível determinar o seu valor no limite-termodinâmico.

Dessa forma, o DMRG permite o estudo de sistemas com tamanhos inacessíveis aos métodos de diagonalização exata. Além disso, mencionamos que esse método pode ser modificado para permitir o estudo de propriedades dinâmicas [49] e termodinâmicas [49].

### 3.4 APLICAÇÃO DE FTLM

Para calcular grandezas através de FTLM é necessário escrevê-las como função de médias termodinâmicas. O calor específico por partícula é definido por:

$$C = \frac{1}{N} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}, \quad (3.17)$$

mas, de acordo com o Teorema da Flutuação-Dissipação [54], pode ser reescrito da seguinte forma:

$$C = \frac{1}{k_B T^2 N} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2), \quad (3.18)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann. A magnetização por partícula é igual a média térmica do momento magnético por partícula:

$$M = \frac{1}{N} \langle S^z \rangle, \quad (3.19)$$

e a suscetibilidade magnética é definida pela derivada da magnetização em relação ao campo, e pode ser escrita da seguinte forma:

$$\chi = \frac{1}{N k_B T} (\langle (S^z)^2 \rangle - \langle S^z \rangle^2). \quad (3.20)$$

Para investigar a eficiência do FTLM, vamos aplicá-lo no cálculo da suscetibilidade de dois sistemas: a cadeia de trímeros antiferromagnéticos livres de Heisenberg e a cadeia de trímeros acoplados com parâmetros relevantes para o polímero cuja fórmula é  $\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_6\text{OH})_2$  [28]. Na Figura 3.1a encontramos a suscetibilidade magnética para o composto  $\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_6\text{OH})_2$  calculada através do método de Monte Carlo [28], na Figura 3.1b encontramos o nosso cálculo feito através de FTLM.

Quando  $J_2 = 0$  encontramos um sistema de trímeros livres, facilmente solúvel, e pode-se calcular analiticamente as propriedades do estado fundamental, as primeiras excitações e as respostas termodinâmicas. Para um sistema com apenas um trímero o hamiltoniano se escreve:

$$\mathcal{H} = J_1 (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3),$$

o qual pode ser reescrito em termos dos operadores de levantamento e abaixamento de spin ( $S^+ = S^x + iS^y$  e  $S^- = S^x - iS^y$ , respectivamente); por exemplo:

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = S_1^z S_2^z + \frac{1}{2} (S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+). \quad (3.21)$$

Um sistema com três spins possui espaço de Hilbert com oito estados; para representar esse espaço, podemos utilizar como base os autoestados da componente  $z$  do spin total:

$$S^z = \sum_i S_i^z. \quad (3.22)$$

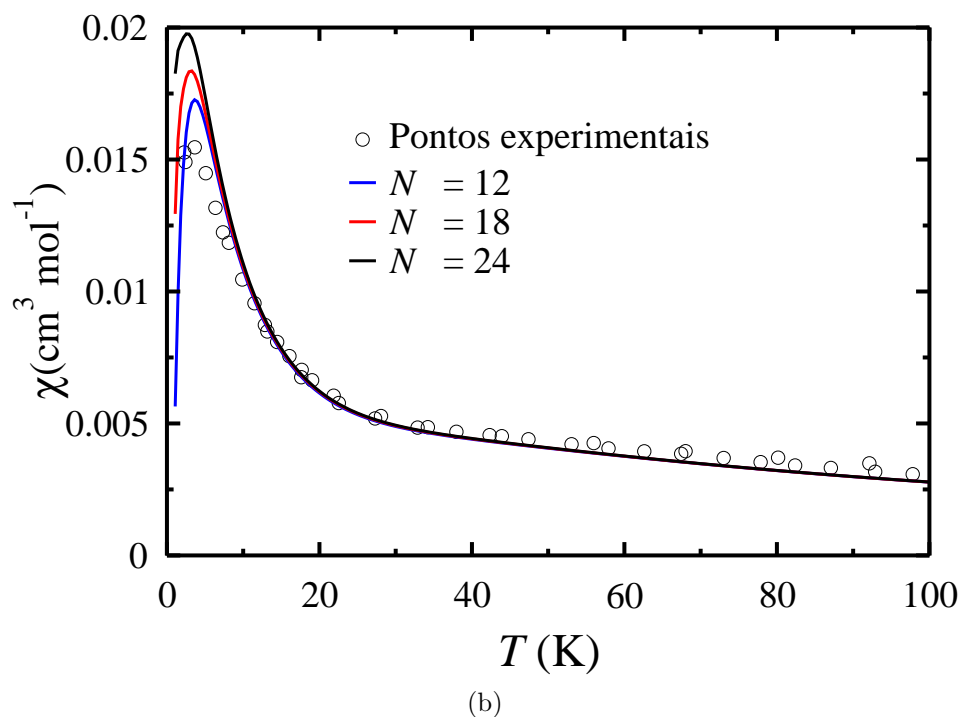
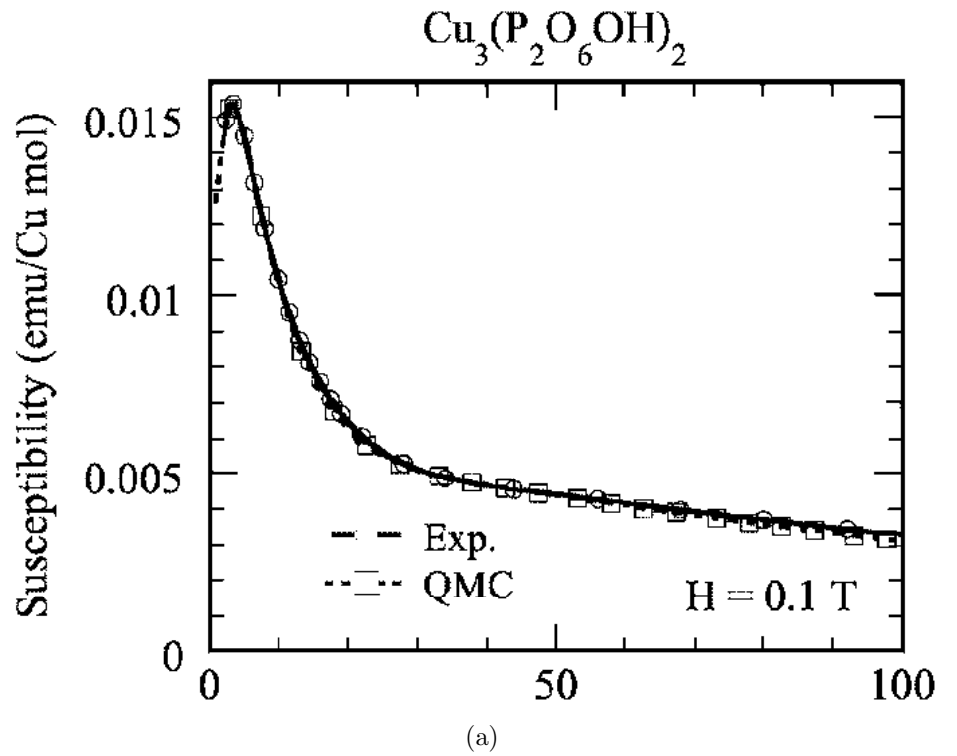


Figura 3.1: (a) Suscetibilidade do composto  $\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_6\text{OH})_2$  [28] comparada com resultados de Monte Carlo Quântico. (b) Suscetibilidade calculada através de FTLM para cadeias com os tamanhos indicados na figura.

Para cada autovalor da componente  $z$  do spin total está associado um subespaço invariante do hamiltoniano. Para  $S^z = \frac{3}{2}$  temos apenas o estado  $|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle$ , que é um autoestado do hamiltoniano com autoenergia  $\frac{J_1}{2} - \frac{3H}{2}$ . Para  $S^z = \frac{1}{2}$  existem três estados:  $|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$ ,  $|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle$  e  $|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$ . Aplicando o hamiltoniano a esses estados encontraremos:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle &= \frac{J_1}{4}|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - \frac{J_1}{4}|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + \frac{J_1}{2}|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle = \frac{J_1}{2}|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle, \\ \mathcal{H}|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle &= -\frac{J_1}{4}|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + \frac{J_1}{2}|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - \frac{J_1}{4}|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle = \frac{J_1}{2}|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - \frac{J_1}{2}|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + \frac{J_1}{2}|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle, \\ \mathcal{H}|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle &= -\frac{J_1}{4}|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + \frac{J_1}{2}|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + \frac{J_1}{4}|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle = \frac{J_1}{2}|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle,\end{aligned}$$

representando matricialmente o hamiltoniano restrito ao subespaço de spin total  $S^z = \frac{1}{2}$ :

$$\mathcal{H}_{S^z=\frac{1}{2}} = \frac{J_1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Diagonalizando essa matriz, encontramos as seguintes autoenergias e autoestados:

$$\begin{aligned}|E_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle); & E_0 &= 0 \\ |E_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}(|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle); & E_1 &= \frac{J_1}{2} \\ |E_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}(|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - 2|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle); & E_2 &= -J_1.\end{aligned}$$

Na presença de campo magnético,  $H$ , devemos adicionar o termo de Zeeman:  $-S^z H$ , ao hamiltoniano. Visto que esse termo é diagonal na representação escolhida, as autoenergias listadas acima mudam apenas por  $-S^z H$ ,

Para calcular as propriedades termodinâmicas precisamos determinar a função de partição do sistema. Para um único trímero tem-se:

$$\begin{aligned}Z &= \sum \exp(-\beta E) \\ &= \exp(-\beta \frac{J_1}{2}) \cosh(\beta \frac{3H}{2}) + (1 + \exp(-\beta \frac{J_1}{2}) + \exp(\beta J_1)) \cosh(\beta \frac{H}{2}).\end{aligned}$$

Para um sistema com  $N_c$  trimeros livres, a função de partição  $Z_{N_c}$  está relacionada à função de partição de apenas um trímero  $Z_1$  da seguinte forma:

$$Z_{N_c} = Z_1^{N_c}. \quad (3.23)$$

Portanto, a magnetização por partícula de um sistema com  $N_c$  trimeros livres se escreve:

$$\begin{aligned} M &= \frac{\langle S^z \rangle}{N} = -\frac{1}{\beta g \mu_B} \frac{1}{3N_c Z^{N_c}} \frac{\partial Z^{N_c}}{\partial H} = -\frac{1}{3Z \beta g \mu_b} \frac{\partial Z}{\partial H} \\ &= \frac{\frac{1}{2} \exp(-\beta \frac{J_1}{2}) \sinh(\beta \frac{3H}{2}) + \frac{1}{6} (1 + \exp(-\beta \frac{J_1}{2}) + \exp(\beta J_1)) \sinh(\beta \frac{H}{2})}{(\exp(-\beta \frac{J_1}{2}) \cosh(\beta \frac{3H}{2}) + (1 + \exp(-\beta \frac{J_1}{2}) + \exp(\beta J_1)) \cosh(\beta \frac{H}{2}))}, \end{aligned}$$

derivando  $M$  em relação ao campo magnético, encontramos a suscetibilidade magnética, que no limite de campo nulo é dada por:

$$\chi = \frac{1}{12k_B T} \frac{(1 + 10 \exp(-\beta \frac{J_1}{2}) + \exp(\beta J_1))}{(1 + 2 \exp(-\beta \frac{J_1}{2}) + \exp(\beta J_1))}. \quad (3.24)$$

Na Figura 3.2 exibimos a suscetibilidade magnética por partícula calculada através de FTLM para um sistema com oito trimeros livres e a Eq. (3.24). No detalhe da Figura 3.2, encontra-se o módulo do erro relativo entre o valor calculado através de FTLM, para números de amostras  $R$  diferentes, e a expressão analítica. Comparando esses dados, vemos que os resultados de FTLM desviam de no máximo 5% para  $R = 10$  amostras, de aproximadamente 4% para  $R = 100$  e  $R = 1000$ . O erro máximo para  $R = 100$  é ligeiramente menor que o erro encontrado para  $R = 1000$ , mas na região de baixa temperatura o erro apresentado para  $R = 1000$  é menor.



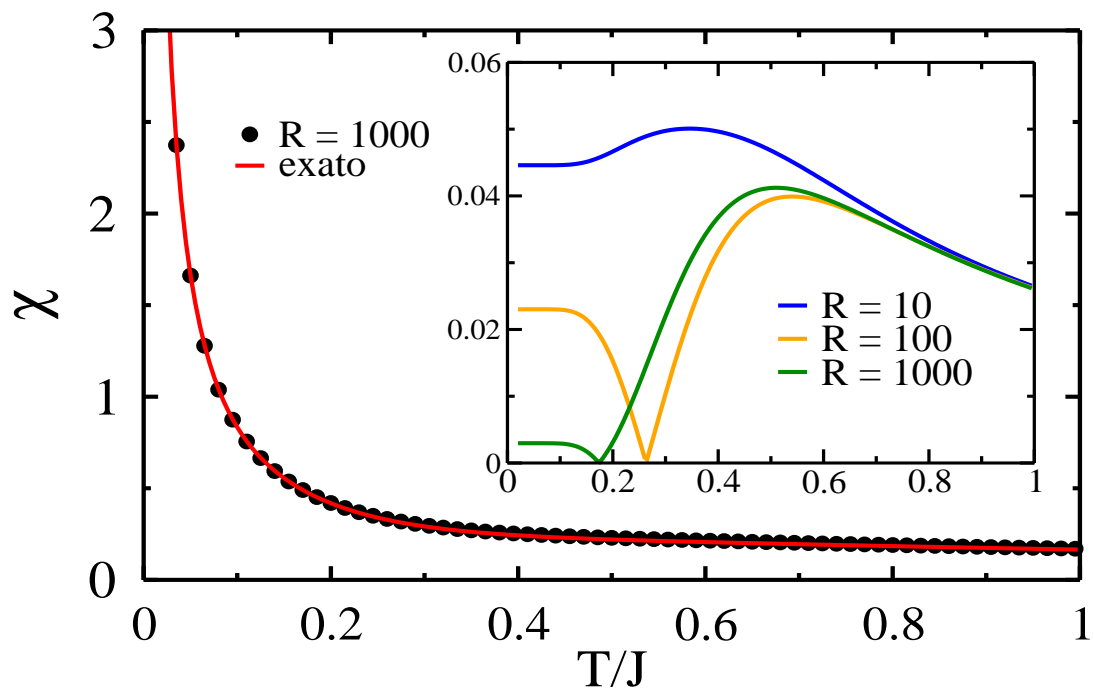


Figura 3.2: Suscetibilidade magnética para um sistema com oito trimeros antiferromagnéticos livres. Comparação entre o resultado analítico e o obtido por meio do FTLM; no detalhe temos o erro relativo para três números de amostras  $R$  diferentes. A principal limitação do FTLM está nos tamanhos acessíveis, o que implica em erros maiores no limite  $T \rightarrow 0$ .

## CAPÍTULO 4

# ESTADO FUNDAMENTAL E PRIMEIRAS EXCITAÇÕES

Neste capítulo serão apresentadas e discutidas algumas propriedades do estado fundamental ( $T = 0$ ) da cadeia de trimeros acoplados de Heisenberg, com interações  $J_1$  e  $J_2$ , (vide Fig. 2.1); essas propriedades serão calculadas como função da razão entre os acoplamentos  $J = \frac{J_1}{J_2}$  ( $|J| \leq 1$ ) e como função do campo magnético  $H$ .

### 4.1 ENERGIA E SPIN TOTAL

Para  $J \geq 0$ , o hamiltoniano de Heisenberg de trimeros acoplados pode ser entendido como um caso particular do modelo de Heisenberg antiferromagnético generalizado, cujo hamiltoniano é dado por:

$$H = \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (4.1)$$

A rede de interesse é bipartida, ou seja, pode ser separada em duas sub-redes ( $A$  e  $B$ ) disjuntas de tal forma que não exista interação entre elementos de uma mesma sub-rede, ou seja, os elementos de  $A$  só interagem com os de  $B$  e vice-versa. Como exemplos de redes bipartidas temos a rede cúbica, a rede quadrática e a rede linear com interações entre os primeiros vizinhos. Para redes bipartidas com interações dadas pela Eq. (4.1) Lieb e Mattis demonstraram o seguinte teorema [55] sobre o spin total do estado fundamental:

**Teorema 1.** *Seja uma rede bipartida com  $S_A$  e  $S_B$  o spin total nas sub-redes  $A$  e  $B$ , respectivamente. Seja  $S_{LM} = |S_A - S_B|$ , então o estado fundamental do hamiltoniano acima possui autovalor de spin total igual a  $S_{LM}(S_{LM} + 1)$ . Além disso, a menos da degenerescência de  $S^z$  ( $2S_{LM} + 1$  estados), o estado fundamental é não degenerado.*

Normalmente, as primeiras excitações no espectro de um sistema magnético são aquelas que mudam o spin do estado fundamental de uma unidade e podem ser localizadas ou não. Quando o spin total aumenta, dizemos que é uma excitação antiferromagnética; enquanto que a excitação que reduz o spin é chamada de ferromagnética. A diferença entre

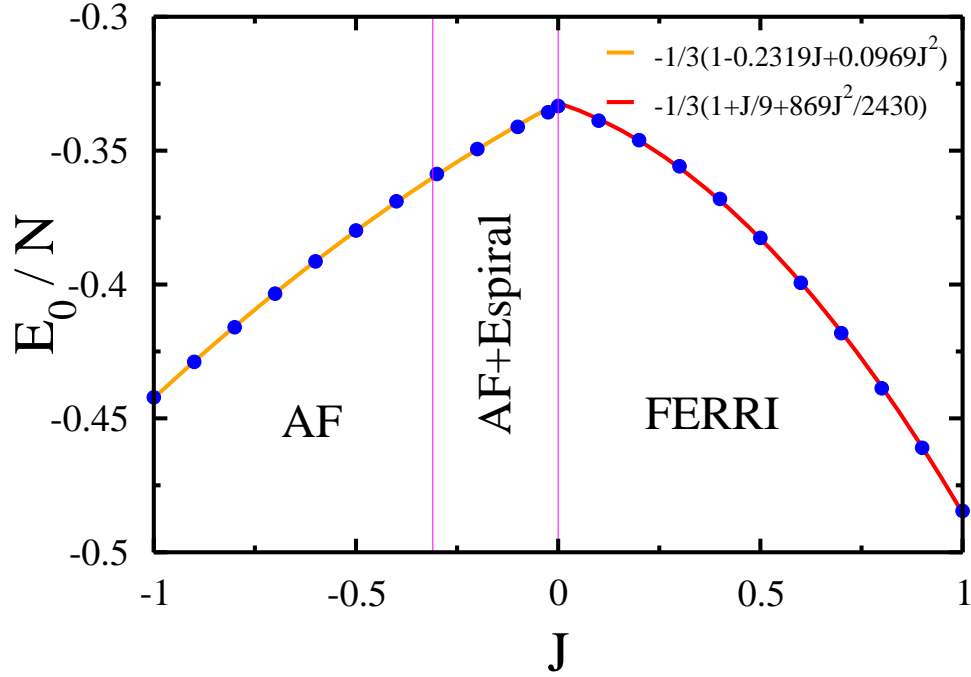


Figura 4.1: Cálculo de DMRG, retendo até 200 estados, para a energia do estado fundamental por partícula como função do acoplamento  $J$  para cadeias com 81 células. A previsão de teoria de perturbação de segunda ordem [39] é indicada pela linha vermelha cheia.

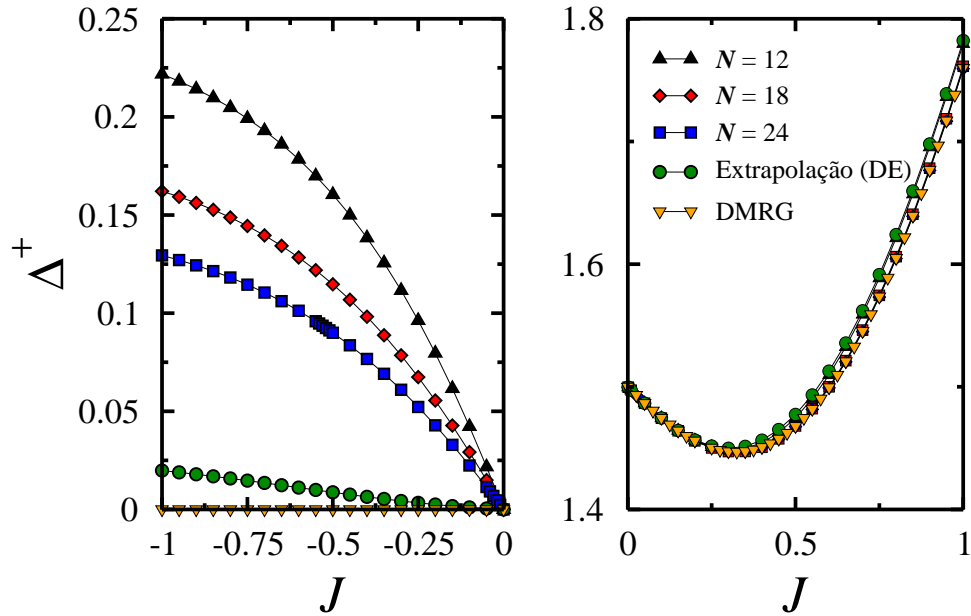


Figura 4.2: *Gap*  $\Delta^+$  como função de  $J$ . Para  $J \geq 0$ ,  $\Delta^+$  é não nulo, enquanto que para  $J < 0$ ,  $\Delta^+$  é nulo. Os dados de DE foram obtidos para os tamanhos indicados no gráfico, enquanto que os de DMRG, retendo até 200 estados, são relativos a uma cadeia com 81 células unitárias.

a energia do estado fundamental e a energia dos estados excitados definem os chamados *gap* antiferromagnético,  $\Delta^+$ , e ferromagnético,  $\Delta^-$ :

$$\Delta^+ = E(S_{GS} + 1) - E(S_{GS}); \quad (4.2)$$

$$\Delta^- = E(S_{GS} - 1) - E(S_{GS}), \quad (4.3)$$

onde  $S_{GS}$  é o valor do spin total no estado fundamental. Essas grandezas nos dão uma idéia do espaçamento entre os níveis de energia do espectro do sistema. Quando esses *gaps* são finitos no limite termodinâmico, os mesmos introduzem escalas de energia que dominam o comportamento termodinâmico do sistema. Na cadeia antiferromagnética, o *gap* ferromagnético não está definido, enquanto que o *gap* antiferromagnético não está definido na cadeia ferromagnética. O estado fundamental da cadeia de trímeros com  $J > 0$  exibe ferromagnetismo não-saturado e os dois *gaps* podem ser definidos.

Na Figura 4.1 apresentamos a energia por partícula em função do acoplamento  $J$  para cadeias com 81 células unitárias. Através de perturbação de segunda ordem, na Ref. [39] esta grandeza foi calculada na forma

$$E_0/N = \frac{1}{3} \left( -1 - \frac{J}{9} - \frac{869}{2430} J^2 \right), \quad (4.4)$$

expressão que confirmamos para  $J > 0$ .

Na Figura 4.2 exibimos o *gap*  $\Delta^+$ , calculado através do algoritmo de Lanczos e de DMRG. Para cadeias de trímeros com  $J > 0$ , o modo AF exibe *gap*  $\Delta^+$  não nulo, que converge rapidamente ao valor do limite termodinâmico; a existência desse *gap* vai originar um platô na curva de magnetização em função do campo magnético. Para  $J < 0$ , o sistema apresenta *gap*  $\Delta^+$  nulo no limite termodinâmico, com convergência um pouco mais lenta.

O hamiltoniano de interesse é invariante pela translação de uma célula unitária; isto implica que o hamiltoniano é diagonalizável por setores de autovalor do operador de translação. Os autovalores deste operador são definidos através do vetor de onda  $q$ , o qual pode assumir os valores  $q = \frac{2n\pi}{N_c}$ , onde  $0 \leq n \leq N_c - 1$ , com  $n$  inteiro.

Na Figura 4.3 temos a variação dos três primeiros modos de onda de spin para  $J > 0$ , sendo dois ferromagnéticos e um antiferromagnético. O modo AF apresenta *gap* de spin. O primeiro modo ferromagnético não apresenta *gap*, sendo o modo de Goldstone

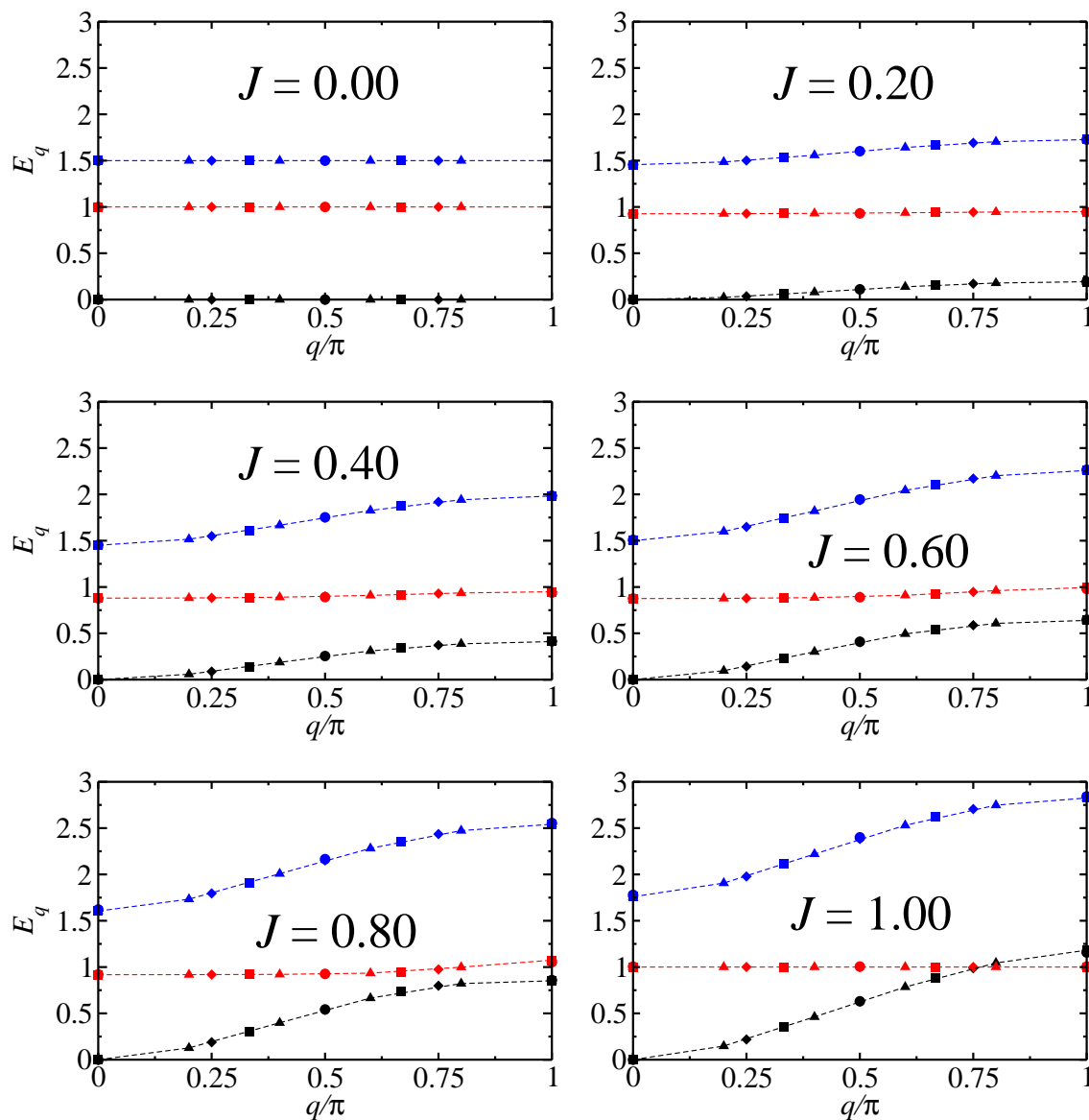


Figura 4.3: Três primeiros modos de onda de spin para  $J > 0$ , obtidos por diagonalização exata em sistemas de (●) 12, (■) 18, (▲) 24 e (◆) 30 sítios.

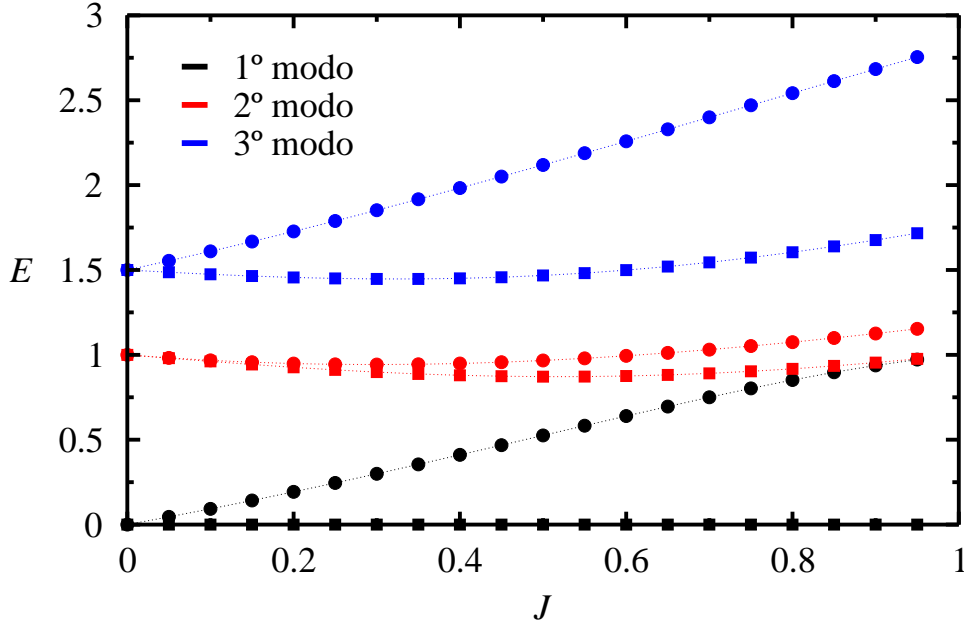


Figura 4.4: Dependência com  $J$  de  $(\bullet)$   $E(q = 0)$  e de  $(\blacksquare)$   $E(q = \pi)$  para os três primeiros modos de onda de spin, para  $J > 0$ , obtido por DE em um sistema com 10 células unitárias.

associado à quebra espontânea da simetria de rotação no espaço de spin. O segundo modo ferromagnético exibe *gap* não nulo, o qual é chato (*flat*) apenas quando  $J = 1$ , situação em que um dos mágnons está localizado devido à simetria local de troca dos sítios  $B_1 - B_2$ ; ou quando  $J = 0$ , mágnons localizados nos trímeros livres (veja o apêndice para uma discussão mais extensa sobre esta simetria local). Na Figura 4.4 apresentamos a variação dos extremos  $[E(0)$  e  $E(\pi)$ , a largura de banda é dada pela diferença  $E(\pi) - E(0)$ ] para os três primeiros modos de onda de spin, obtido por DE para um sistema com trinta sítios.

Para  $J < 0$ , o primeiro modo de onda de spin é um modo antiferromagnético similar ao encontrado na cadeia antiferromagnética de spin-1/2 [35], como podemos ver nas Figuras 4.5 e 4.6. Nesta região de acoplamentos existe cruzamento entre o segundo modo de  $S = 1$  com modos de spin total mais alto, mas na figura apresentamos apenas os modos com  $S = 1$ .

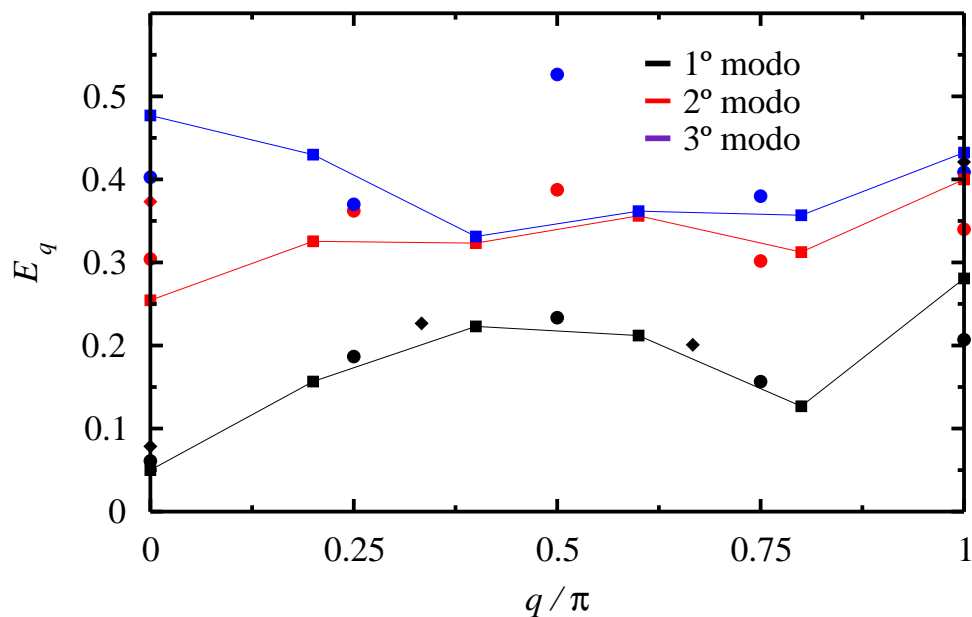


Figura 4.5: Cálculo de DE para os três primeiros modos de onda de spin em cadeias com (♦) 18, (●) 24 e (■) 30 sítios, acoplamento  $J = -0.30$ .

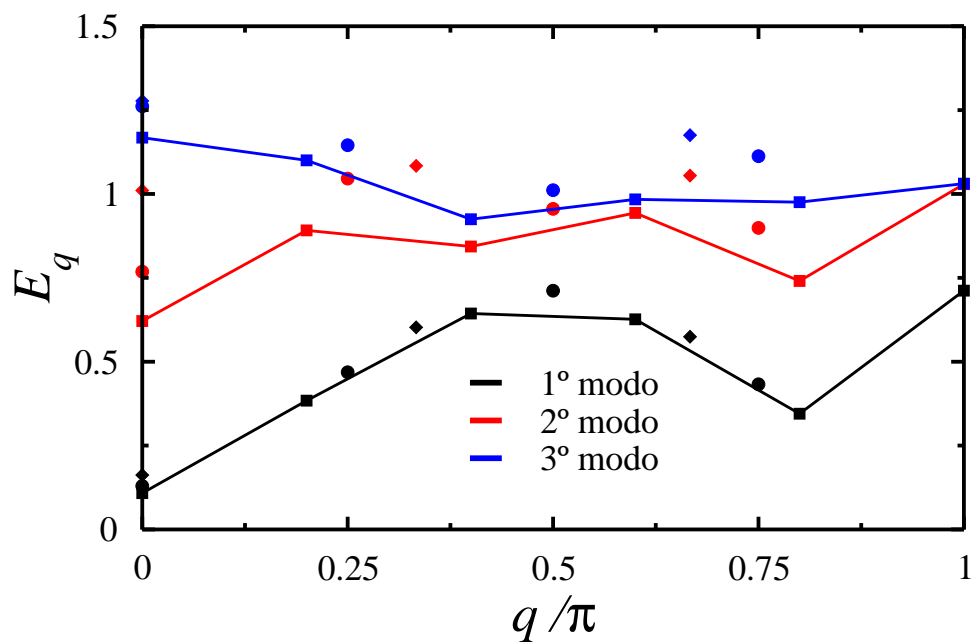


Figura 4.6: Cálculo de DE para os três primeiros modos de onda de spin em cadeias com (♦) 18, (●) 24 e (■) 30 sítios, acoplamento  $J = -1.00$ .

## 4.2 CORRELAÇÕES E ORDEM MAGNÉTICA

Quando o spin total do sistema é máximo, todos os spins se alinham em uma mesma direção, formando a chamada ordem ferromagnética saturada de longo alcance. Por outro lado, quando o spin do sistema é mínimo podemos encontrar dois tipos de ordem: a paramagnética, quando os spins estão desordenados ao longo da cadeia, e a antiferromagnética, quando os spins estão antiparalelos alternadamente.

Informações quantitativas sobre a ordem magnética do sistema podem ser obtidas através da função de correlação spin-spin, na distância  $x$ , é definida como a média das correlações entre os sítios estão separados por uma distância  $x$ :

$$C(x) = \frac{1}{f} \sum_{l,j} \langle \mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_j \rangle \delta_{l-j, x}, \quad (4.5)$$

onde  $f$  é o número de pares  $(l, j)$  de sítios que estão separados por uma distância  $x$  e mais precisamente, através da sua transformada de Fourier, isto é, o fator de estrutura magnético:

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{l,j} \langle \mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_j \rangle \exp(iq|x_l - x_j|), \quad (4.6)$$

onde  $N = N_A + N_B$  é o número total de sítios da cadeia e  $\langle \mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_j \rangle$  indica o valor esperado no estado fundamental. Podemos também investigar a existência de ordem transversal ou longitudinal de longo alcance se na equação acima restringimos  $S_l$  por  $S_{trans}$  ou por  $S_{long}$ .

Para existir ordem ferromagnética,  $S(q=0)$  deve ser uma quantidade extensiva com o tamanho da cadeia, (crescimento linear), enquanto que na ordem antiferromagnética  $S(q=\pi)$  deve ser extensivo. Quando ambos crescem extensivamente, tem-se a coexistência das duas ordens: a ordem ferrimagnética (FERRI).

O Teorema de Lieb-Mattis nada afirma, explicitamente, sobre a existência de ordem de longo alcance, mas podemos reescrever  $S(q=0)$  da seguinte forma:

$$S(0) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle = \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle = \frac{1}{N} \langle S^2 \rangle, \quad (4.7)$$

ou seja, o Teorema de Lieb-Mattis é suficiente para garantir a existência de ordem ferromagnética de longo alcance em uma rede bipartida em que o número de sítios  $N_A \neq N_B$ .



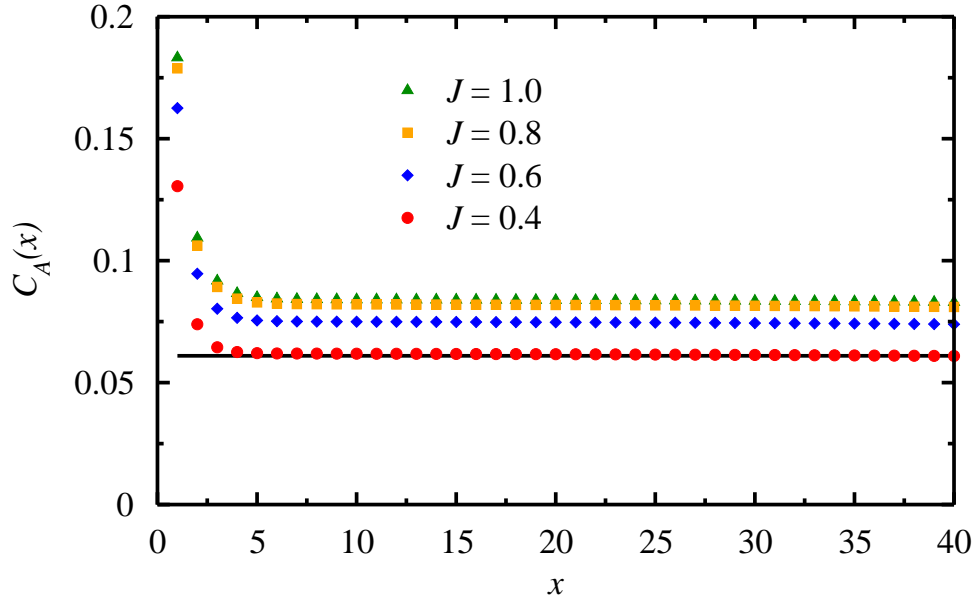


Figura 4.7: Função de correlação entre os spins da sub-rede  $A$ . Usamos DMRG, retendo até 200 estados, em um sistema de 81 células unitárias. O limite de  $C(x)$  constante para  $x$  muito grande constata a ordem de longo alcance exibida pelo sistema. A curva preta é o limite constante para  $J = 0.40$ .

Tian [56] mostrou que o estado fundamental do modelo de Heisenberg antiferromagnético generalizado ( Eq. (4.1) ) em redes bipartidas exibe ordem FERRI. Esse tipo de ferrimagnetismo é comumente chamado de ferrimagnetismo topológico, porque a ordem é causada pela diferença entre o número de sítios das sub-redes da cadeia, diferentemente dos sistemas de spins mistos, onde o ferrimagnetismo é causado pela diferença entre os spins na cadeia.

Em nossos cálculos utilizamos as seguintes distâncias ao longo da cadeia: o sítio  $A$  da  $n$ -ésima célula unitária está em  $x = 2n - 1$ , enquanto os sítios  $B$  estão na posição  $x = 2n$ . Nos cálculos de DMRG utilizamos condições de contorno abertas, o que pode causar erros na função de correlação nas extremidades da cadeia. Para minimizar tais erros, calculamos a transformada da função de correlação apenas para distâncias menores que metade do comprimento da cadeia.

Para  $J > 0$ , encontramos ordem FERRI de longo alcance. Na Figura 4.7 temos a função de correlação entre os spins localizados nos sítios  $A$  para uma cadeia com 81

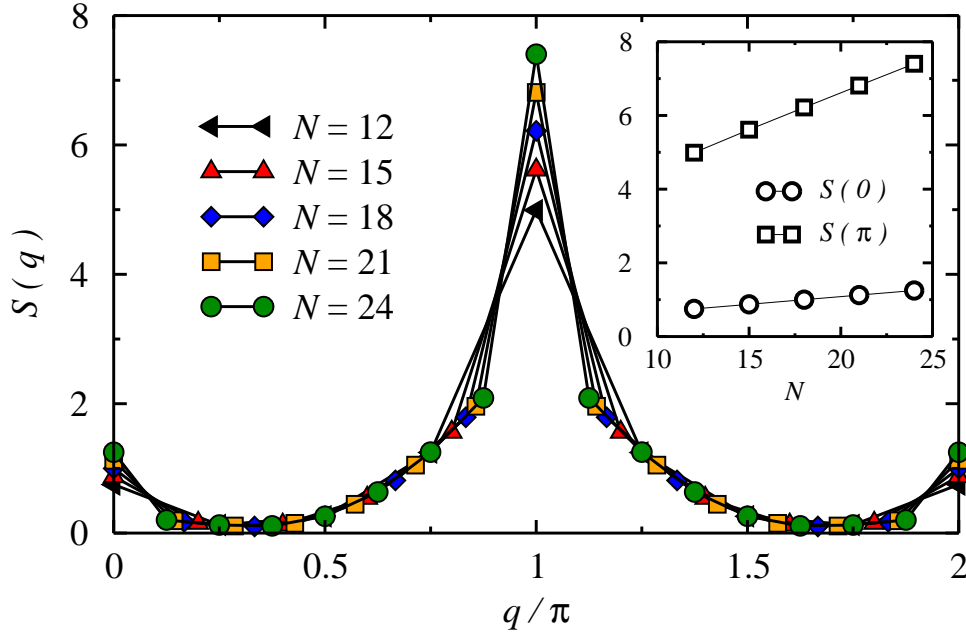


Figura 4.8: Fator de estrutura magnético para um sistema com oito células unitárias e  $J = 1.00$ , obtidos através de DE. O detalhe mostra o crescimento extensivo dos picos com o tamanho do sistema, caracterizando a ordem magnética de longo alcance.

células unitárias. Neste caso, a função de correlação apresenta comportamento da forma:

$$C(x) = a + b \exp\left(-\frac{x}{\xi}\right), \quad (4.8)$$

similar ao encontrado por [57] para o caso  $J = 1$  (cadeia  $AB_2$ ). Nessa equação,  $a$  representa a ordem de longo alcance, enquanto  $b \exp(-\frac{x}{\xi})$  representa os efeitos das flutuações quânticas de curto alcance. Os resultados de DE, para sistemas fechados, Figura 4.8, reforçam os resultados de DMRG.

Para  $-1.0 \leq J \leq J^*$  a função de correlação apresenta a forma de lei de potência:

$$C(x) = (-1)^x x^{-A},$$

a menos de correções logarítmicas, característica dos estados críticos, com o expoente  $A$  dependendo do acoplamento  $J$ . Neste caso, o estado fundamental quebra espontaneamente a invariância translacional do hamiltoniano, apresentando modulação com período igual a duas células unitárias. Portanto, o pico em  $S(\pi/2)$  indica a existência de ordem AF com período dobrado (Figura 4.11 e Figura 4.13). Como o limite de  $C(x)$  quando  $x$  tende a  $\infty$  é nulo, diz-se que esta ordem é de quase longo alcance.

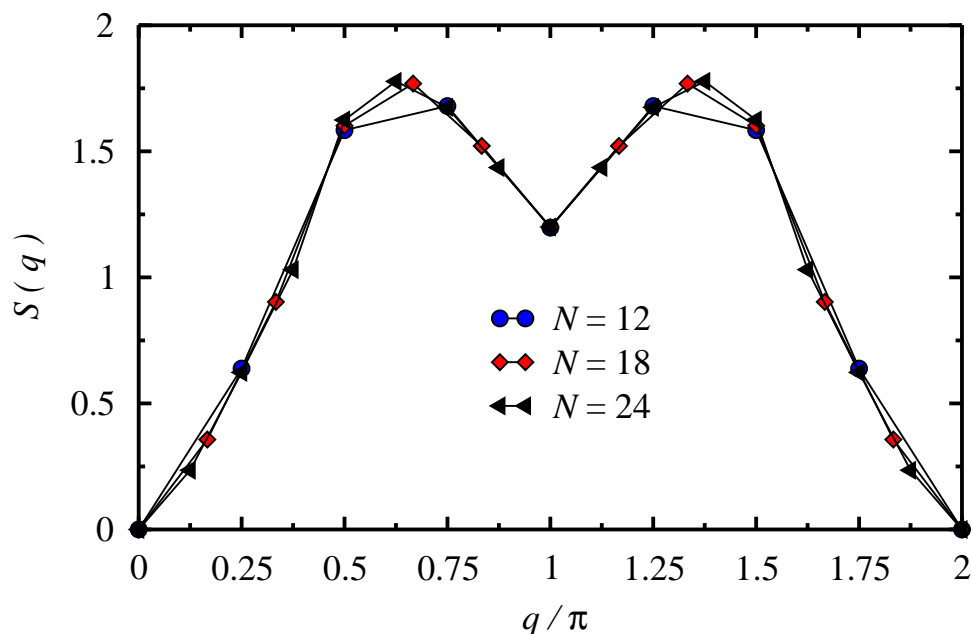


Figura 4.9: Fator de estrutura magnético para um sistema com oito células unitárias e  $J = -0.30$ , também obtido por diagonalização exata. Para essa região de acoplamento, o vetor de onda que ocorre o máximo indica a existência de uma ordem incomensurável.

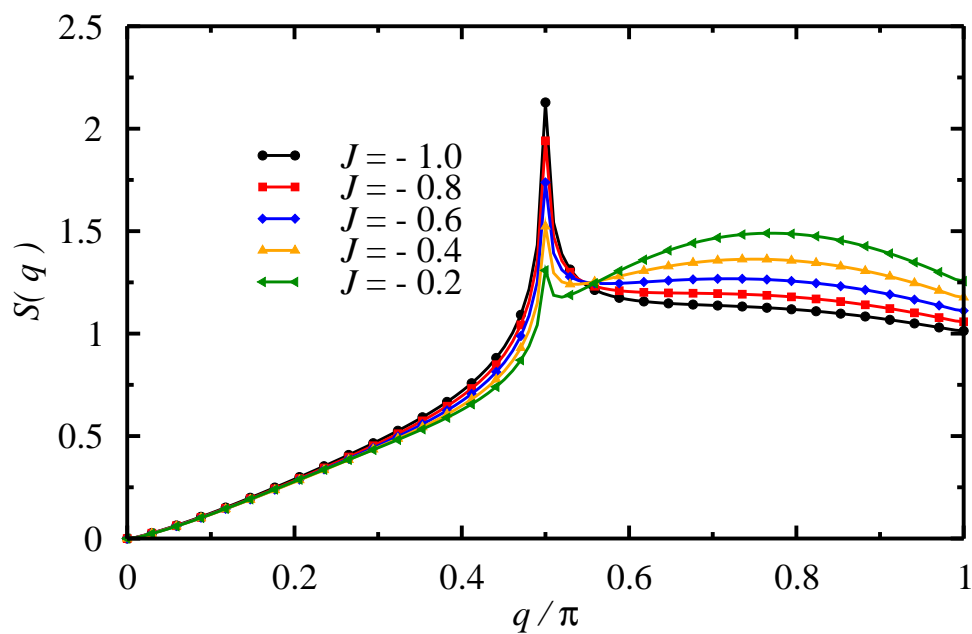


Figura 4.10: Fator de estrutura magnético, obtido de DMRG, retendo até 150 estados, em um sistema com 102 células unitárias e acoplamentos  $J$  negativos. A mudança na curva indica a variação da modulação dos spins ao longo da cadeia.

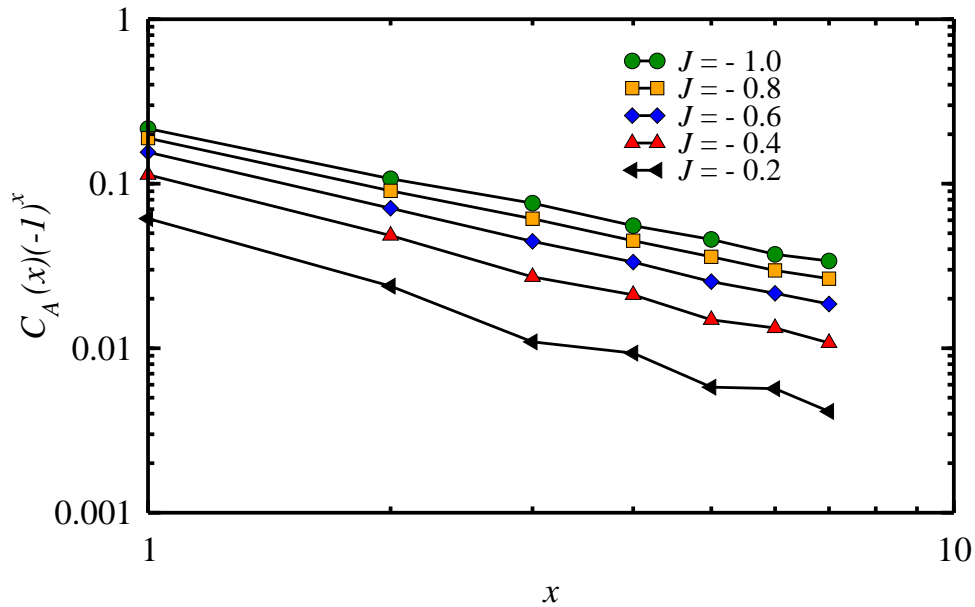


Figura 4.11: Função de correlação spin-spin entre spins da sub-rede  $A$  em função da distância obtida através de DE para oito células unitárias. O comportamento de lei de potência é característico dos estados críticos. O valor do expoente varia com o valor do acoplamento  $J$  e pode ser encontrado na tabela abaixo.

Tabela 4.1: Tabela dos parâmetros que melhor descrevem os dados da Figura 4.11 segundo a expressão  $C(x)(-1)^x = Ax^{-B}$

$J$	$A$	$B$	erro%
-0.2	0.061	1.42	0.10
-0.4	0.113	1.24	0.05
-0.6	0.155	1.12	0.02
-0.8	0.188	1.03	0.02
-1.0	0.210	0.97	0.02

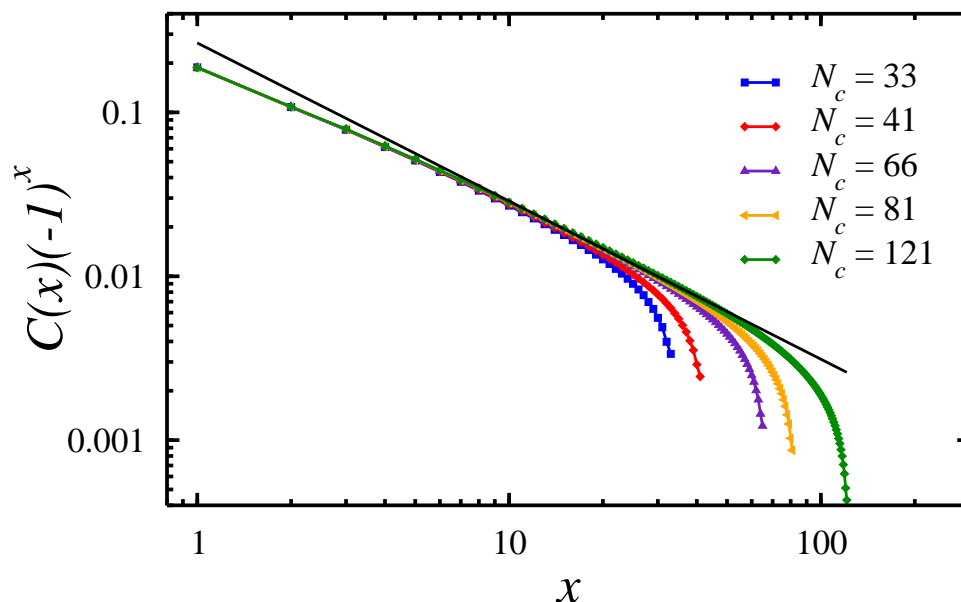


Figura 4.12: Função de correlação spin-spin entre spins da sub-rede A como função da distância obtida através de DMRG, retendo-se até 200 estados, para cadeias com até 121 células unitárias. O comportamento de lei de potência, característico dos estados críticos, fica evidenciado para  $J = -1$ . A curva que melhor descreve essa correlação é  $0.210x^{-0.965}$ , com erro médio quadrático de 0.2%, indicada pela linha preta.

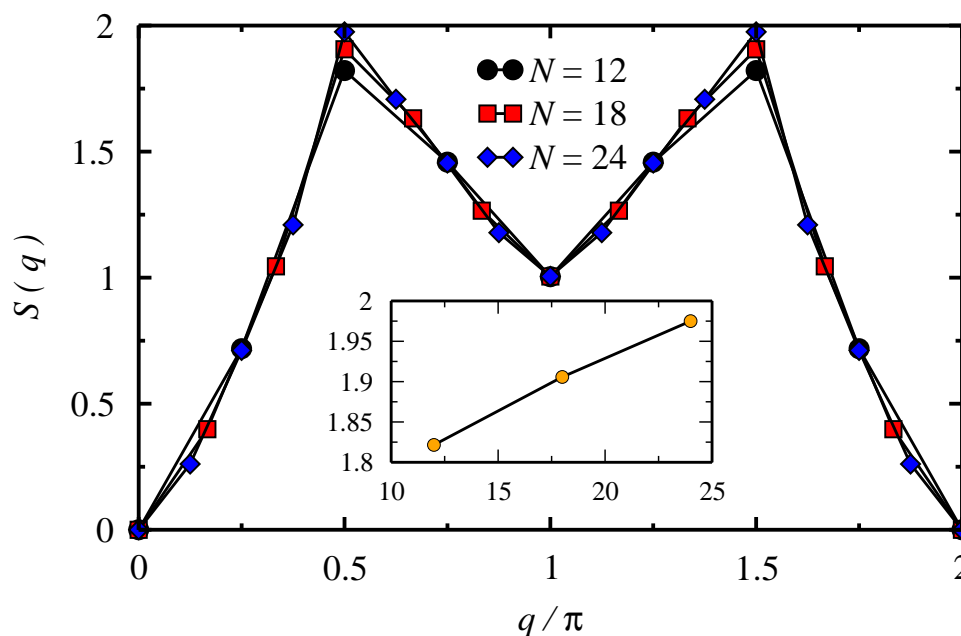


Figura 4.13: Fator de estrutura magnético para um sistema com oito células unitárias e  $J = -1.00$ , obtidos através de DE. No detalhe temos o valor do pico como função do tamanho do sistema.

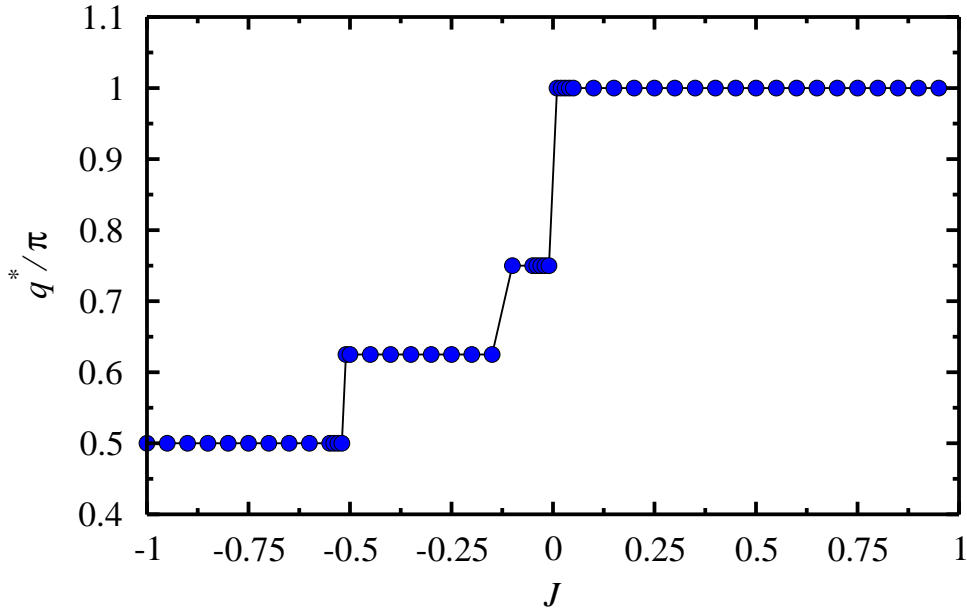


Figura 4.14: Valor do vetor de onda  $q^*$  em que  $S(q)$  apresenta máximo como função de  $J$ . Obtido pelo algoritmo de Lanczos para cadeias com oito células unitárias.

Para  $J^* < J < 0$  encontramos uma fase intermediária, em que o fator de estrutura magnético apresenta dois picos: um pico alongado em  $q = q^*$  diferente de  $\pi/2$  e de zero, devido a correlações espirais de curto alcance, e um pico agudo em  $q = \frac{\pi}{2}$  devido ao decaimento em lei de potência apresentado pela função de correlação, o expoente varia com o valor do acoplamento  $J$ , como podemos ver na Figura 4.11. Nessa fase o pico principal está em  $q = q^*$ .

Na Figura 4.14 e na Figura 4.15 encontramos o valor de  $q$  em que  $S(q)$  atinge o seu máximo como função do acoplamento  $J$ , onde podemos distinguir claramente as fases existentes. Nos dados de DE (Figura 4.14),  $J^*$  vale  $-0.52$ , no cálculo de DMRG (Figura 4.15), obtemos  $J^* = -0.31$ , aproximadamente.

### 4.3 PLATÔS DE MAGNETIZAÇÃO E FASES INDUZIDAS PELO CAMPO

A magnetização é uma das grandezas fundamentais e, a campo nulo, é determinada pelo spin total do estado fundamental. Para a cadeia de Heisenberg com spin semi-inteiro, o teorema de Lieb-Schultz-Mattis [58] afirma que, em um sistema de tamanho finito, a campo nulo, existe um estado com energia próxima da energia do estado fundamental, formando um *gap* da ordem do inverso do tamanho da cadeia, ou seja, a campo nulo não

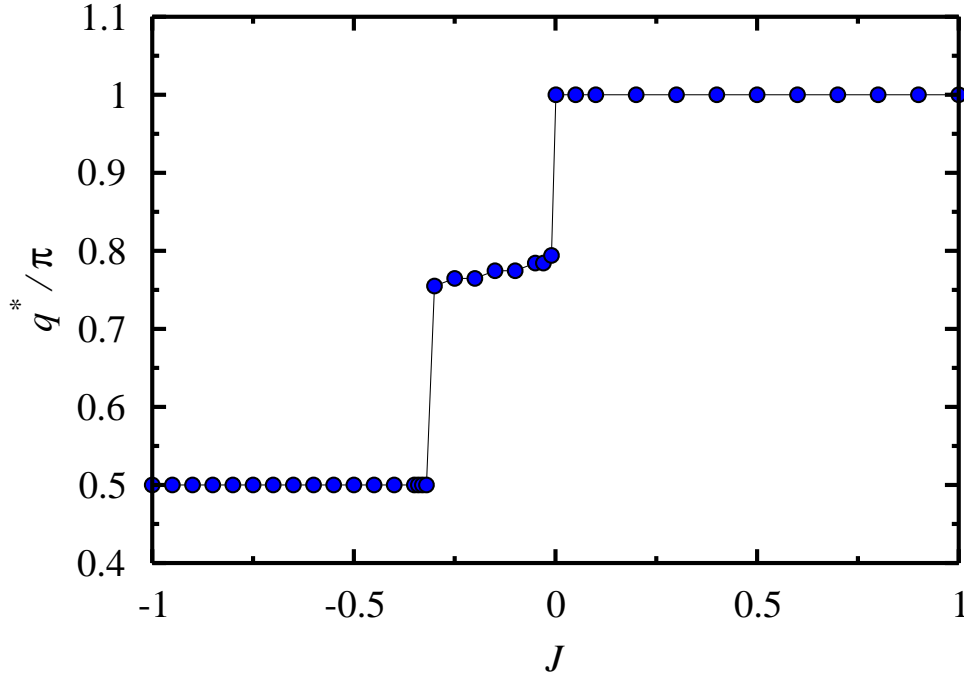


Figura 4.15: Valor do vetor de onda  $q^*$  em que  $S(q)$  apresenta máximo como função de  $J$ . Obtido por DMRG para cadeias de 102 células unitárias.

existe platô em  $M = 0$  no limite termodinâmico. Para spin inteiro a situação é diferente e podemos encontrar um *gap*; conseqüentemente, um platô na curva de magnetização.

Como exemplo dos fatos acima mencionados temos a cadeia de spin-1/2, que apresenta *gap* nulo, e a cadeia de Haldane ( spin 1 ), que exhibe um platô na magnetização dependente do campo. Este platô existe enquanto a energia de interação com o campo magnético for menor que o *gap*  $\Delta$ . O campo crítico  $H_c$  em que essas energias são iguais é o campo em que ocorre uma transição de fase quântica.

Oshikawa *et al.* [59] realizaram uma generalização do Teorema de Lieb-Schultz-Mattis [58] na presença de um campo aplicado, mostrando que em cadeias quânticas de spin, só é possível a existência de um platô na curva de magnetização, no limite termodinâmico, quando a magnetização  $M$  por sítio, o momento de spin de um sítio  $s$  e o número de sítios  $\nu$  em um período do estado fundamental forem tais que a relação abaixo é satisfeita:

$$\nu(s - M) = \text{inteiro}. \quad (4.9)$$

Este fenômeno está ligado a uma quantização topológica analóga à encontrada no efeito Hall quântico, em que uma grandeza física não varia com a mudança do campo aplicado.

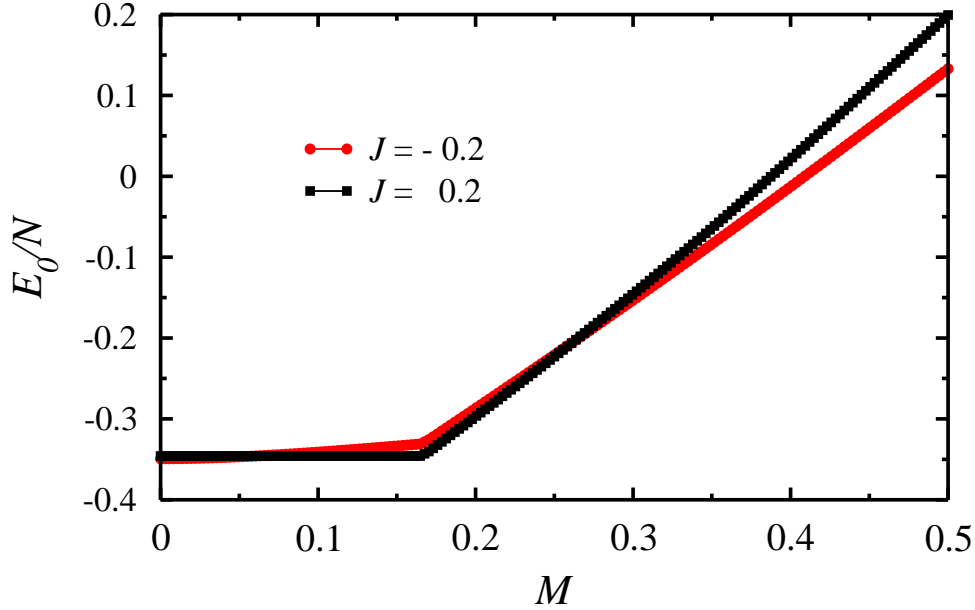


Figura 4.16: Energia por partícula como função da magnetização por partícula, obtido através de DMRG para uma cadeia de 121 células unitárias. A transição que ocorre em  $M = 1/6$ , é responsável pelo surgimento do platô na curva de magnetização.

Para sistemas de spin  $1/2$ , com três sítios magnéticos por célula unitária, os valores de magnetização de possíveis platôs são  $1/2$  e  $1/6$ , se o período do estado fundamental for o mesmo do hamiltoniano; se o sistema quebrar espontaneamente a invariância de translação e exibir estado fundamental com maior período, outros valores são permitidos; para o período do estado fundamental de duas células unitárias (dobramento de período) as magnetizações possíveis nos platôs são  $0$ ,  $1/6$ ,  $1/3$  e  $1/2$ .

Ressaltando que a condição acima é necessária, mas não é suficiente, isto é, a relação não implica em um platô de magnetização, sendo necessário, a investigação em cada sistema de spin, individualmente.

Ao longo dos últimos anos, muitos trabalhos experimentais e teóricos foram realizados em busca de sistemas experimentais que apresentem tais platôs, entre os quais mencionamos a confirmação experimental do platô  $1/6$  na azurita [30–33] e um dos primeiros cálculos teóricos com a previsão do platô [60]. A existência do platô em  $M = 1/3$  foi investigada [10], mas utilizando-se apenas acoplamentos AF.

A presença de um platô seria, desta forma, uma assinatura de uma fase com *gap* não nulo. A fase FERRI (presente para  $J > 0$ ) da cadeia de trímeros de spin  $1/2$  acoplados



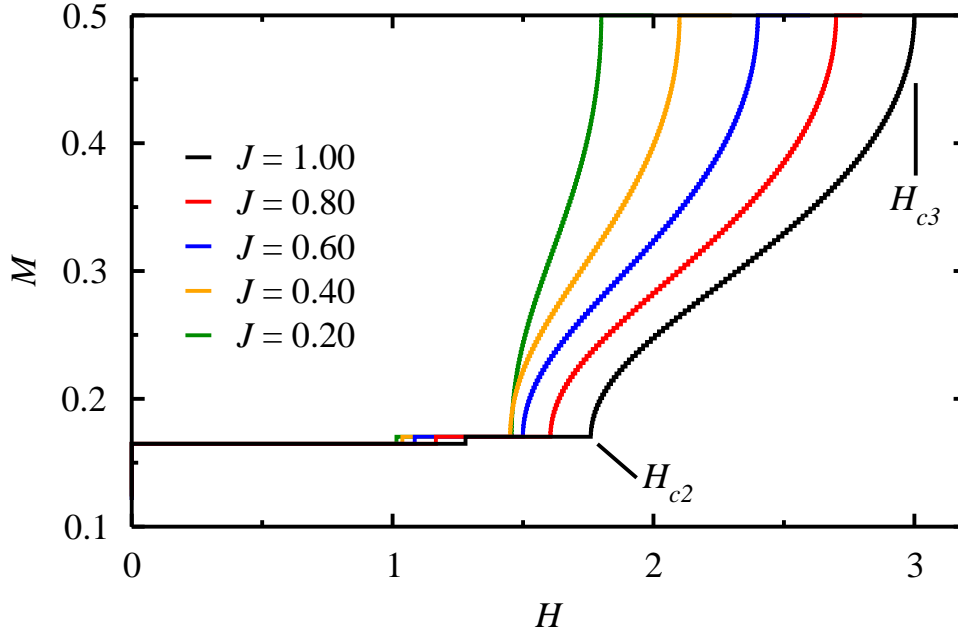


Figura 4.17: Magnetização por partícula versus campo na fase ferrimagnética, calculada com DMRG, para uma cadeia com 121 células unitárias, retendo até 243 estados. O pequeno degrau acima do platô ocorre em  $M = \frac{1}{6}$  e é devido a efeitos de tamanho finito.

possui estado fundamental com três sítios em um período (célula unitária). Na Figura 4.17 temos a magnetização em função do campo em uma cadeia com 121 células unitárias, na região em que o estado fundamental é FERRI. Notamos a existência de três fases: a fase de Lieb-Mattis, em que o spin total do estado fundamental é  $1/2$  por célula unitária, uma fase ferromagnética não-saturada induzida pelo campo, e finalmente, a fase polarizada em que os spins já atingiram a magnetização de saturação  $M = 1/2$ . O campo crítico  $H_{c2}$  em que ocorre a separação entre estas duas primeiras fases é dado pelo *gap* de spin e o da segunda separação é dado pelo campo de saturação  $H_{c3}$ .

Na Figura 4.18 temos a magnetização por partícula versus campo para uma cadeia de mesmo tamanho, mas com acoplamento  $J < 0$  ferromagnético. Nesta região de acoplamentos, o estado fundamental apresenta características antiferromagnéticas e espiral. Nota-se a existência de quatro fases: uma fase crítica com  $\Delta^+ = 0$ , a fase de Lieb-Mattis, uma fase ferromagnética não-saturada induzida pelo campo e a saturação. A separação das fases acontece exatamente em  $H_{c1}$ ,  $H_{c2}$  e  $H_{c3}$ , respectivamente. Na figura 4.19 apresentamos o diagrama de fases  $H$  versus  $J$ .

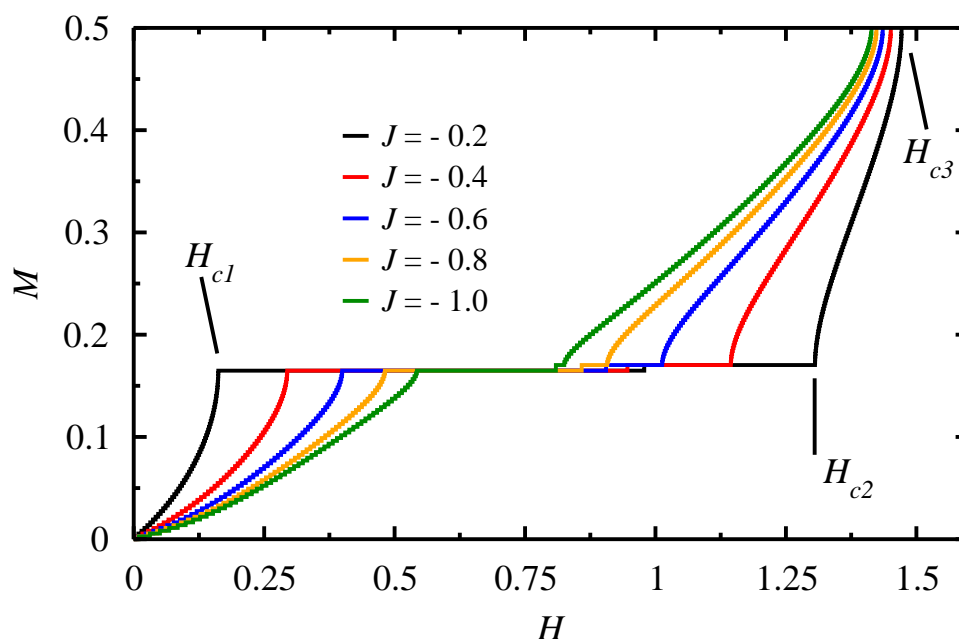


Figura 4.18: Magnetização por partícula versus campo para acoplamentos  $J$  negativos (fases espiral e antiferromagnética), calculada com DMRG, para uma cadeia com 121 células unitárias, retendo até 243 estados. O pequeno degrau acima do platô em  $M = \frac{1}{6}$  ocorre devido a efeitos de tamanho finito.

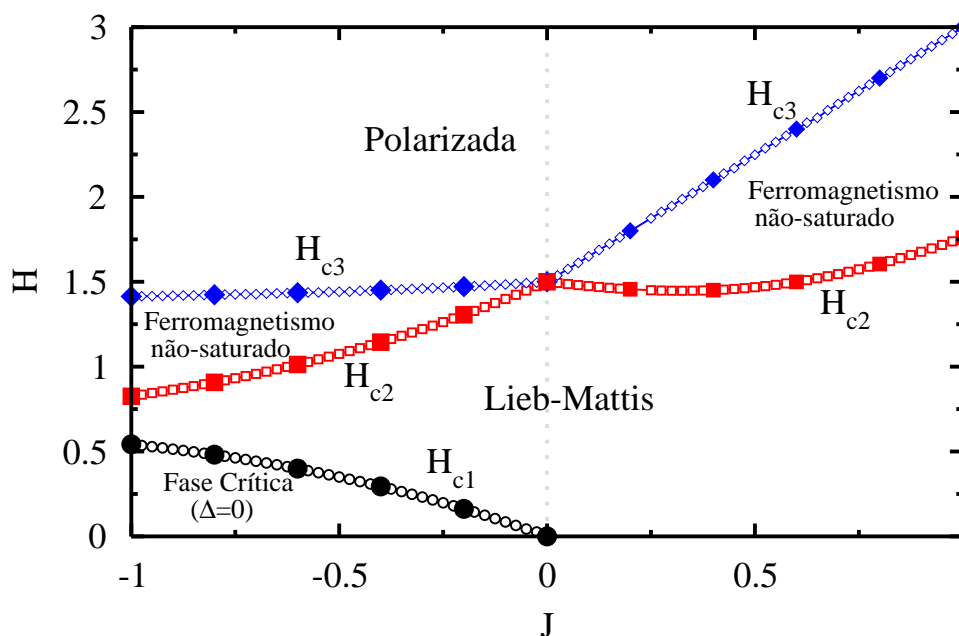


Figura 4.19: Diagrama de fases  $H$  versus  $J$ , obtido através de DMRG. Os pontos cheios representam dados para cadeias com 121 células unitárias; os pontos vazados representam os dados para cadeias com 81 células unitárias.  $H_{c1}$  em preto,  $H_{c2}$  em vermelho e  $H_{c3}$  em azul.

# PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Na prática não podemos medir as propriedades do estado fundamental de um sistema, todas as medidas são realizadas em temperatura finita, embora observações em redes óticas de gases neutros-frios, em temperaturas da ordem de mK, são consistentes com resultados do estado fundamental. Em lugar da média sobre o estado fundamental, tem-se a média sobre todos os estados possíveis, com seus respectivos pesos.

Em sistemas magnéticos, é comum investigar essas propriedades através do estudo da magnetização, e de respostas como o calor específico e a suscetibilidade magnética. Algumas propriedades quânticas que são bem definidas em  $T = 0$  podem ser mascaradas pelas flutuações térmicas.

A seguir apresentaremos as propriedades térmicas dos Trímeros Acoplados de Heisenberg calculadas através de FTLM para um sistema com 24 sítios magnéticos. Em todos os cálculos adotamos  $R = 1000$  e  $M = 50$  (vide Seção 3.2).

## 5.1 CALOR ESPECÍFICO E SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA

Nesta seção apresentamos a dependência do calor específico e da suscetibilidade magnética com o acoplamento  $J$  e com o campo  $H$ . Como discutido no Capítulo 4, para  $J > 0$  o estado fundamental do sistema apresenta características ferrimagnéticas e, portanto, modos de onda de spin ferromagnéticos e antiferromagnéticos.

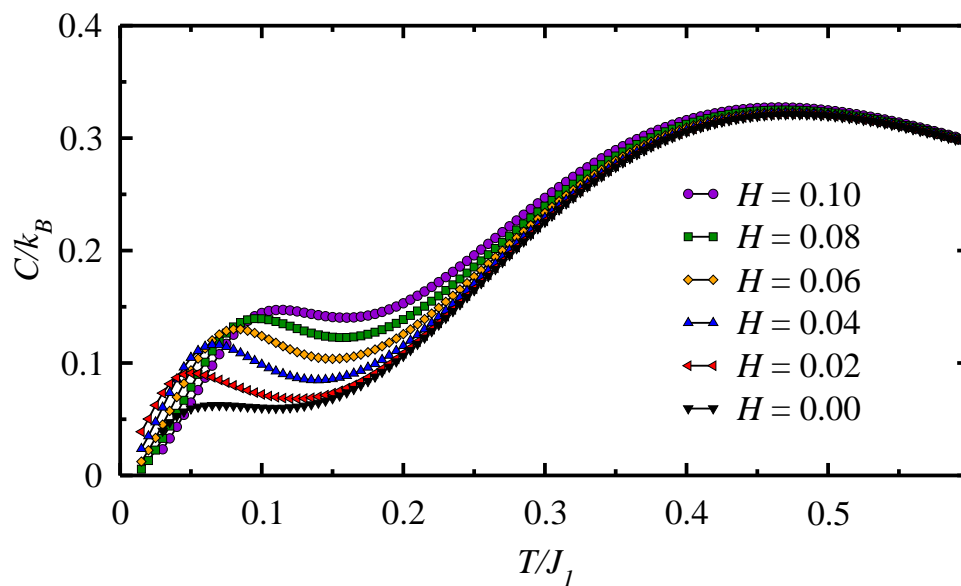
Na Figura 5.1a apresentamos o calor específico por sítio em função da temperatura. A curva apresenta dois picos que estão diretamente ligados à presença das três bandas de energia no espectro de um mágnon e à separação em energia dessas bandas [61]. Dados experimentais para o calor específico são apresentados na Ref. [36]; na Figura 5.1b apresentamos, como exemplo, os resultados experimentais para o composto  $\text{Pb}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ . Os autores da Ref. [36] estimaram a contribuição do calor específico da rede admitindo que a contribuição magnética entre 10 e 14 K é desprezível, o que não é um procedimento

adequado, visto que nestas temperaturas a contribuição magnética é não desprezível. Dessa forma, eles interpretaram o mínimo menos intenso como o mais intenso. Como nas figuras apresentadas por eles não é possível indentificar os dois mínimos, fica quase impossível intenticar quais os parâmetros que melhor descrevem o comportamento do calor específico. Infelizmente, não houve uma concordância entre os dados experimentais e os resultados numéricos para o calor específico por mol. Na Figura 5.1b apresentamos o calor específico do composto  $\text{Pb}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$  (Ref. [36]).

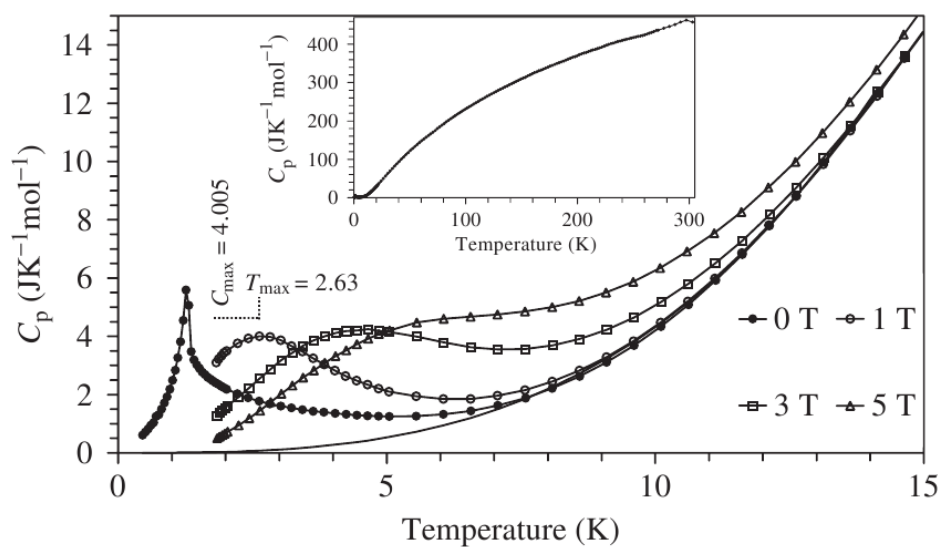
O primeiro pico, o mais intenso, corresponde ao modo antiferromagnético, enquanto o segundo ao modo ferromagnético sem *gap*. Notamos na Figura 5.1a que com o aumento do campo magnético o modo ferromagnético é deslocado para valores mais altos de temperatura, enquanto que o antiferromagnético é deslocado para valores mais baixos. Este comportamento pode ser explicado em termos simples se lembrarmos que o campo afeta o *gap* antiferromagnético de acordo com a seguinte expressão  $\Delta^+(H) = \Delta^+(0) - H$ , enquanto que o modo ferromagnético adquire um *gap* que varia com o campo segundo  $\Delta^-(H) = +H$ .

Na Figura 5.2 apresentamos o produto entre a suscetibilidade magnética  $\chi$  e a temperatura  $T$ ,  $\chi T$  em função de  $T$  para valores de campo magnéticos  $H$  indicados. A característica marcante nessas curvas é a presença de um mínimo em uma temperatura  $T^*$  definida. Este mínimo, de fato, é o sinal procurado em experimentos para caracterizar o composto de interesse como ferrimagneto. Visto que os compostos apresentam tanto ordem ferromagnética quanto antiferromagnética e que as excitações correspondentes são separadas por uma energia finita, o mínimo em  $T\chi(T)$  define uma temperatura em que o sistema deixa de exibir características ferromagnéticas, e. g.,  $T\chi(T) \rightarrow \infty$  para  $T \rightarrow 0$ , e passa a ser dominado pelas excitações antiferromagnéticas, para as quais  $\chi T \rightarrow 0$  para  $T \rightarrow 0$ . De fato, notamos que com o aumento do campo magnético o mínimo é deslocado para temperaturas mais altas.

Na Figura 5.3 exibimos o comportamento de  $T^*$  com  $J$  para alguns valores de campo magnético. Com os resultados apresentados nas Figuras 5.2 e 5.3 é possível determinar os parâmetros  $J_1$  e  $J_2$  que implicam no melhor ajuste entre os dados experimentais para os fosfatos da Figura 2.2a, discutidos no capítulo 2, e os resultados numéricos para o hamiltoniano de trómeros acoplados.



(a)



(b)

Figura 5.1: (a) Calor específico por sítio para uma cadeia com acoplamento  $J = 0.40$  para os valores de campo magnético  $H$  indicados, calculado através de FTLM. (b) Calor específico por mol de unidade de fórmula química do composto  $\text{Pb}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$  (medido por [36]); nesse caso tem-se a contribuição do calor específico dos fônons somada a contribuição magnética.

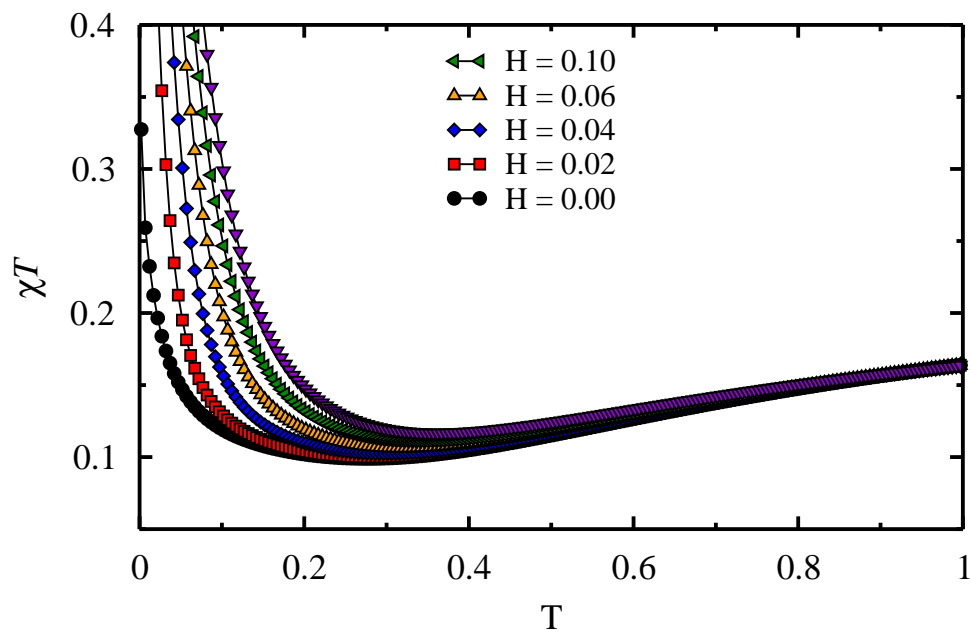


Figura 5.2: Suscetibilidade  $\chi$  vezes temperatura  $T$  em função de  $T$  para uma cadeia com acoplamento  $J = 0.20$  e para os valores de campo magnético  $H$  indicados.

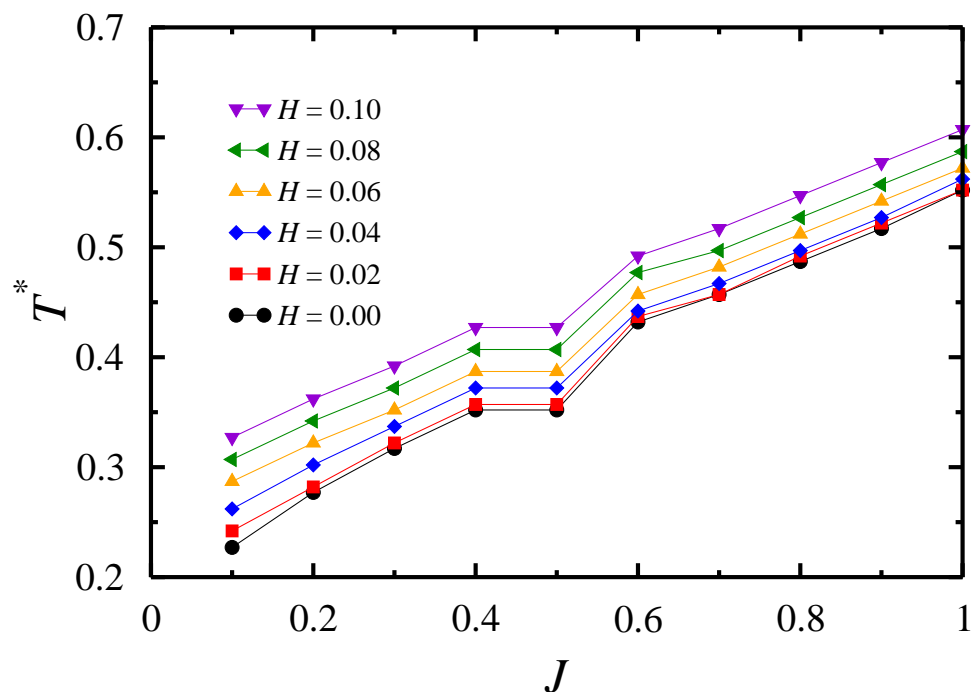


Figura 5.3: Dependência da temperatura  $T^*$  em que  $\chi T$  exibe o mínimo característico em função do acoplamento  $J$ , para os valores de campo magnético  $H$  indicados.

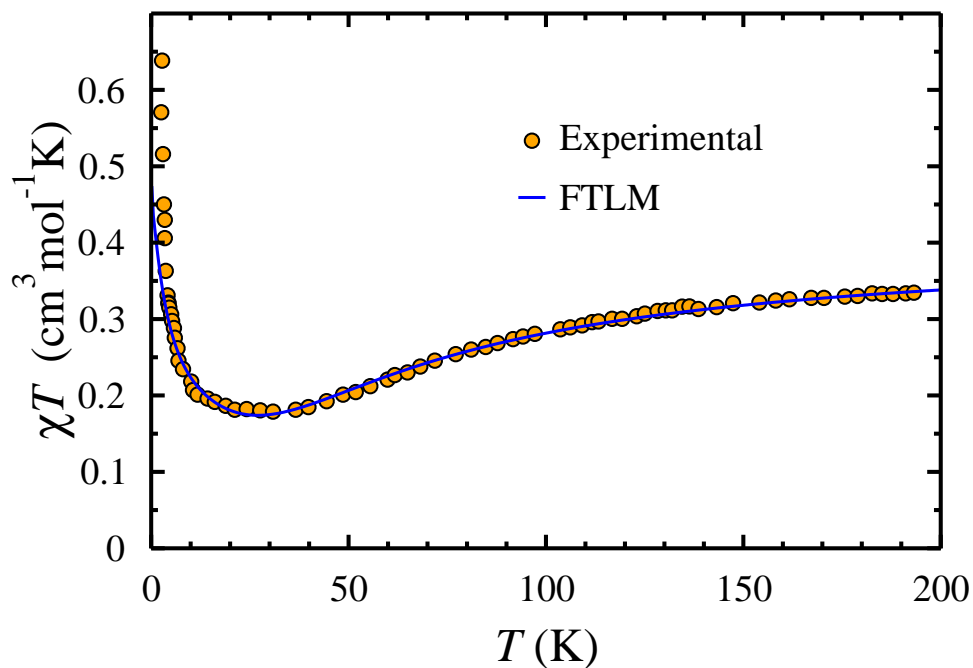


Figura 5.4: Produto da suscetibilidade molar  $\chi$  e da temperatura  $T$  em função de  $T$  para a cadeia de trímeros acoplados com  $J_1 = 78.8K$ ,  $J_2 = 0.38J_1$  e  $g = 2.075$ . Dados experimentais para o composto  $\text{Pb}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$  da Ref. [36].

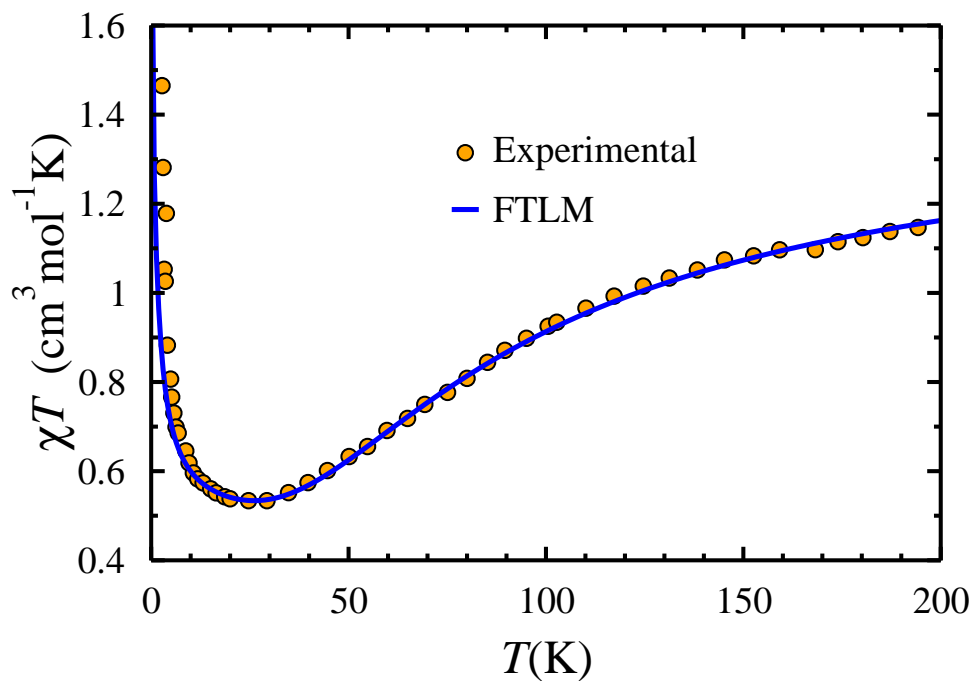


Figura 5.5: Produto da suscetibilidade molar  $\chi$  e da temperatura  $T$  em função de  $T$  para a cadeia de trímeros acoplados com  $J_1 = 112K$ ,  $J_2 = 0.12J_1$  e  $g = 2.15$ . Dados experimentais para o composto  $\text{Sr}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$  da Ref. [37].

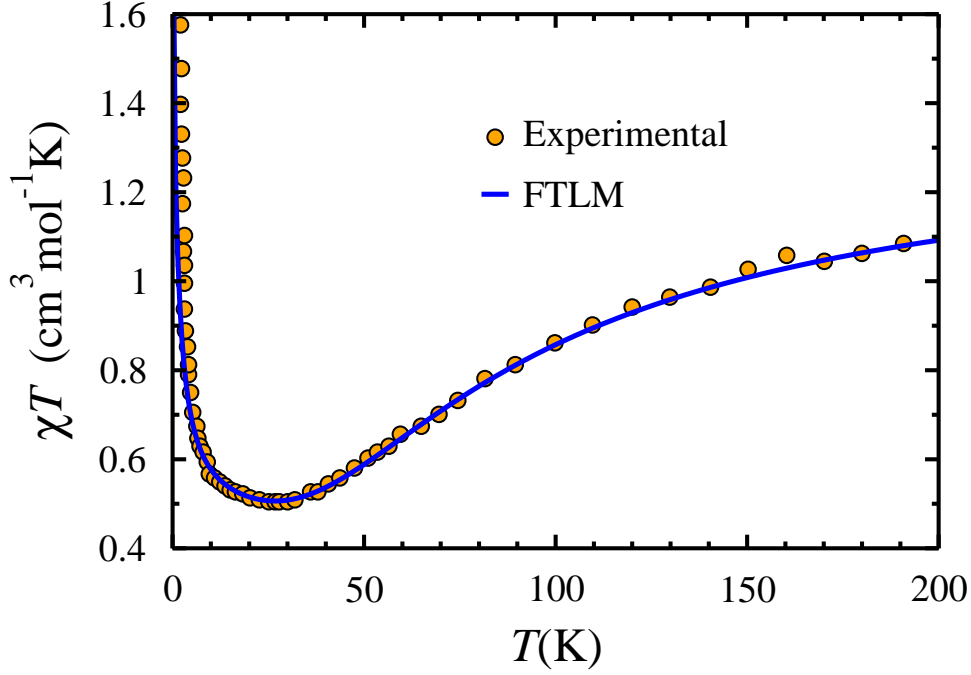


Figura 5.6: Produto da suscetibilidade molar  $\chi$  e da temperatura  $T$  em função de  $T$  para a cadeia de trímeros acoplados com  $J_1 = 112K$ ,  $J_2 = 0.13J_1$  e  $g = 2.086$ . Dados experimentais para o composto  $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$  da Ref. [37].

Na Figura 5.4 apresentamos  $\chi T$  por mol de íon de Cu para o composto  $\text{Pb}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ , [36], cujo mínimo é encontrado em  $T^* = 25K$ . Na mesma Figura exibimos  $\chi T$  para uma cadeia de trímeros calculada por FTLM com  $J_1 = 78.8K$ ,  $J_2 = 0.38J_1$  e  $g = 2.075$ . Na Figura 5.5 encontra-se a comparação entre  $\chi T$  por mol de  $\text{Sr}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$  [37] e  $\chi T$  calculada por FTLM com  $J_1 = 112K$ ,  $J_2 = 0.12J_1$  e  $g = 2.15$ . Na Figura 5.6 encontra-se a comparação entre  $\chi T$  por mol de  $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$  [37] e  $\chi T$  calculada por FTLM com  $J_1 = 112K$ ,  $J_2 = 0.12J_1$  e  $g = 2.086$ . A concordância entre os dados experimentais e os resultados numéricos para a suscetibilidade é notável para temperaturas acima de  $10K$ ; o desvio encontrado abaixo desta temperatura pode ser causado pela limitação do método. Em linhas gerais, o procedimento de ajuste consiste nas seguintes etapas: (i) inicialmente encontramos o valor de  $J = \frac{J_2}{J_1}$  para o qual  $\chi T$  coincide com o valor experimental, com  $g \equiv 2$ ; (ii) para o valor de  $J$  encontrado,  $\chi T$  do hamiltoniano tem mínimo na temperatura normalizada  $\widetilde{T}^* = \frac{T^*}{J_1}$ ; (iii) finalmente, variamos  $g$  em relação a 2 até obter o melhor ajuste.

Na Figura 5.7 apresentamos a suscetibilidade magnética para uma cadeia com 24



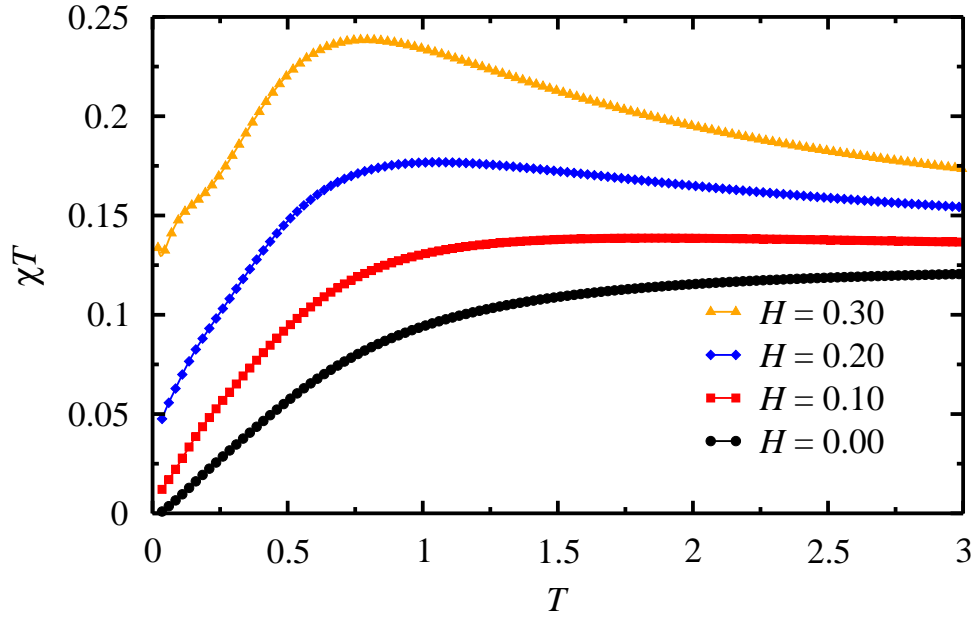


Figura 5.7: Suscetibilidade  $\chi$  vezes temperatura  $T$  versus  $T$  para uma cadeia com acoplamento  $J = -1.00$ ,

sítios, para acoplamento  $J = -1.00$ , para campos magnéticos indicados. O limite nulo de  $\chi$  para baixas temperaturas, a campo nulo, é consistente com a fase antiferromagnética esperada para este acoplamento e discutida no Cap. 4.

Na Figura 5.8 exibimos a magnetização por sítio em função do campo magnético para vários valores de temperatura. Em particular, notamos que a ordem magnética de longo alcance é suprimida mesmo nas temperaturas mais baixas, o que é esperado em sistemas unidimensionais para os quais a temperatura crítica é  $T_c = 0$ . Desta maneira, para  $H = 0$  o sistema encontra-se em uma fase paramagnética quântica. A curva  $M(H)$  cresce até encontrar o platô em  $\frac{1}{3}$  da magnetização de saturação, ou seja, o campo magnético induz a fase ferrimagnética de Lieb e Mattis discutida no Cap. 4. Para temperaturas mais baixas, o platô ainda é visível, apesar de estar com largura reduzida em relação à  $T = 0$  devido às flutuações térmicas. Por outro lado, pelos mesmo motivos, a transição para o platô não é aguda como no caso  $T = 0$ . A transição para o platô de magnetização saturada deixa também de ser aguda.

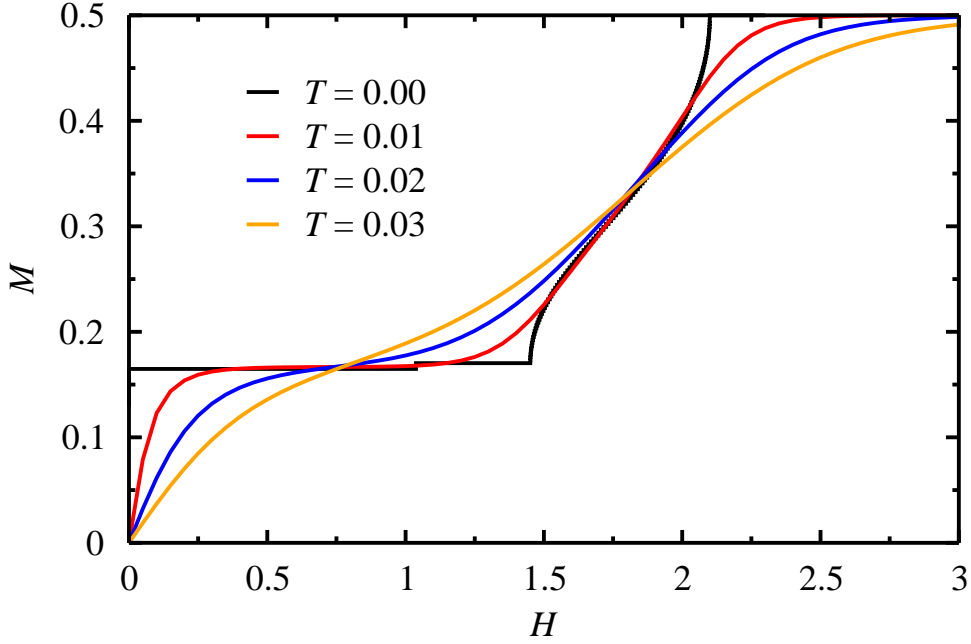


Figura 5.8: Magnetização por sítio em função do campo magnético  $H$  para  $J = 0.4$  e temperaturas indicadas. O resultado referente a temperatura nula foi obtido através de DMRG para um sistema com 121 células unitárias e retendo até 200 estados.

## 5.2 CARACTERÍSTICAS UNIVERSAIS DE SISTEMAS COM *GAP* DE SPIN

Maeda *et al.* [62] mostraram uma maneira de estimar o *gap* de spin a partir de medidas da magnetização realizadas em temperatura finita. Para sistemas unidimensionais, mostraram que para campos ligeiramente maiores que o campo crítico  $H_c$ , a curva de magnetização exibe um comportamento universal. O campo crítico  $H_c$  é o campo tal que a energia Zeeman é igual ao *gap*  $\Delta^+$ . Para tal utilizaram duas teorias efetivas: mapeamento entre as excitações e um sistema de férmions fracamente interagentes e um mapeamento das excitações na teoria de líquidos de Luttinger ( teoria relativística de campos bosônicos livres ). A primeira teoria é válida apenas no limite de grande diluição das excitações: quando a condição de que os bósons são impenetráveis junto com a unidimensionalidade do sistema levam a características fermiônicas; enquanto a segunda é válida em toda a fase sem *gap* existente entre os platôs. A seguir faremos uma breve descrição dessas duas teorias, expondo seus resultados. Na cadeia de Haldane, cadeia de spin 1 de Heisenberg, para  $H \gtrsim H_c$  os primeiros estados excitados são bósons maciços cujas interações são de curto alcance, tipo esferas duras. Devido à grande diluição dessas

excitações podemos utilizar a distribuição de Fermi-Dirac em vez da de Bose-Einstein e mapear os mágnons interagentes em um sistema de férmions livres:

$$E(k) = \Delta + \frac{k^2}{2m^*} - HS^z, \quad (5.1)$$

onde  $\frac{1}{m^*}$  corresponde à curvatura da banda de energia,  $m^*$  a massa efetiva) e  $v_0 = \sqrt{\frac{\Delta}{m^*}}$  à velocidade das excitações.

Nesse mapeamento, a magnetização está associada à densidade dos mágnons, dada por:

$$M = \sqrt{\frac{m^*}{2\pi^2}} \int_0^\infty dE D(E) f_{FD}(E - \mu) \quad (5.2)$$

onde foi associado o termo  $E = \frac{k^2}{2m^*}$  à energia,  $\mu = H - H_c$  ao potencial químico e  $f_{FD}(E - \mu) = [1 + e^{\beta(E - \mu)}]^{-1}$  é a distribuição de Fermi-Dirac. Em uma dimensão a densidade de estados satisfaz  $D(E) \propto \sqrt{\frac{1}{E}}$ . Para  $T \simeq 0$  podemos fazer a seguinte aproximação, conhecida como expansão de Sommerfeld [63]:

$$\begin{aligned} f_{FD}(E - \mu) &= \frac{e^{-\beta(E - \mu)}}{1 + e^{-\beta(E - \mu)}} \\ &= e^{-\beta(E - \mu)} \sum_{n=0}^{\infty} (-e^{-\beta(E - \mu)})^n \\ &= - \sum_{n=1}^{\infty} (-e^{-\beta(E - \mu)})^n. \end{aligned}$$

Substituindo na Eq. (5.2) e utilizando o fato de que  $\int_0^\infty dx \sqrt{x} e^{-ax} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$  encontramos a seguinte série:

$$\frac{M}{L} = - \sqrt{\frac{m}{2\pi\beta}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-e^{\beta\mu})^n}{\sqrt{n}} = - \sqrt{\frac{m}{2\pi\beta}} Li_{1/2}(-e^{\beta\mu}), \quad (5.3)$$

onde  $Li_n = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^k}{k^n}$  é a função polilogarítmica de índice  $n$ . Derivando a magnetização em relação à temperatura encontramos um mínimo quando

$$2x = \frac{Li_{1/2}(-e^x)}{Li_{-1/2}(-e^x)},$$

onde  $x = \beta\mu$ . Esta equação possui solução para  $x = x_0 \simeq 0.76238$ , ou seja, a temperatura  $T_m = x_0(H - H_c)$  em que o mínimo ocorre, não depende das características microscópicas

do sistema, sendo assim uma característica universal dos sistemas unidimensionais de spins com *gap*.

Um mapeamento análogo pode ser feito para campo magnético ligeiramente abaixo do campo de saturação, onde o vácuo seria o estado totalmente polarizado e as excitações seriam os modos com  $S^z = S_{max}^z - 1$ . Neste segundo mapeamento uma partícula representa uma excitação ferromagnética do sistema, de modo esta última teoria efetiva prevê a existência de um máximo nessa região de campo.

Na teoria de líquidos de Luttinger, a expansão a baixas temperaturas dada pela teoria de campo conforme [64–67] nos diz que a energia livre por partícula é dada por:

$$f = \epsilon_0 - \frac{\pi}{6v_f} T^2 + O(T^3), \quad (5.4)$$

onde  $\epsilon_0$  é a energia do estado fundamental e  $v_f$  é a velocidade de Fermi. Portanto, a derivada da energia livre com respeito ao campo dá a magnetização:

$$M = M_0 + \frac{\pi}{6v_f^2} \frac{\partial v_f}{\partial H} T^2 + O(T^3), \quad (5.5)$$

de maneira que o comportamento da magnetização perto do campo crítico é determinado pelo gradiente da velocidade em relação ao campo. A temperatura  $T_m$  marca a temperatura em que a teoria de líquidos de Luttinger deixa de ser a mais adequada para descrever o sistema, i. e. , a temperatura em que a dispersão não mais obedece a forma linear:  $E(k) = v_f(k - k_f)$ , e passa ao tipo quadrática:  $E(k) \propto k^2$ . Na cadeia de spin-1/2 de Heisenberg  $\frac{\partial v_f}{\partial H} < 0$  e não observa-se este comportamento [68].

Na figura 5.9 apresentamos a magnetização como função da temperatura para uma cadeia com 24 sítios, com acoplamento  $J = 1.0$ . Para este valor de acoplamento o campo crítico  $H_c$  vale aproximadamente 1.76, e na presença de campos ligeiramente maiores que este campo encontramos um mínimo na magnetização dependente da temperatura, comportamento semelhante ao encontrado na cadeia de Haldane.

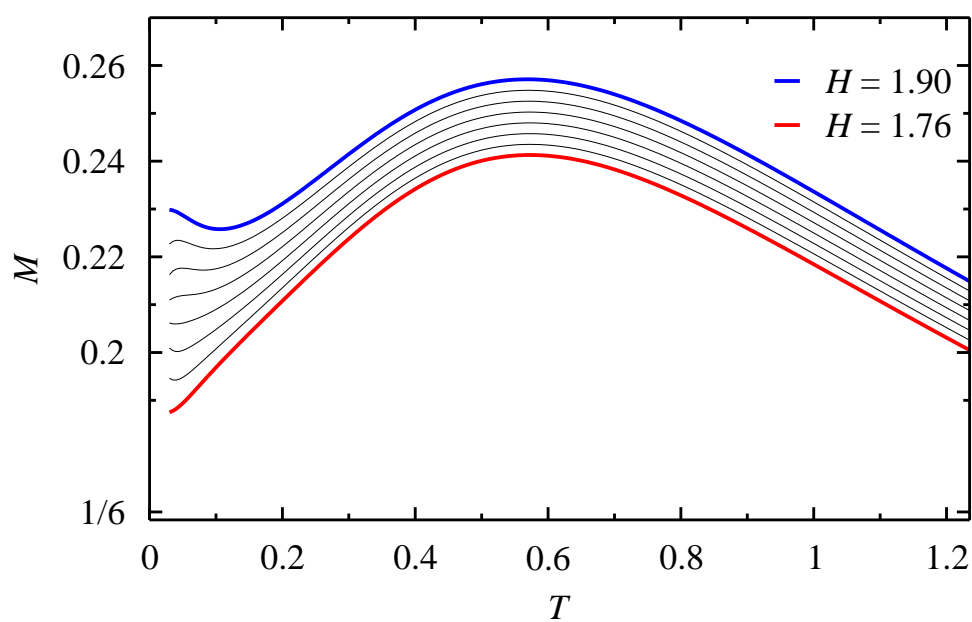


Figura 5.9: Magnetização por sítio  $M$  em função da temperatura  $T$  para uma cadeia com 24 sítios com acoplamento  $J = 1$ , para campos maiores que o campo crítico. O valor  $M = \frac{1}{6}$  indicado no gráfico é a magnetização do estado fundamental.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentamos um extenso estudo numérico sobre cadeias de trímeros acoplados de Heisenberg, motivados por polímeros de fórmula química  $A_3Cu_3(PO_4)_4$  (onde  $A=$ Sr, Pb, Ca) que apresentam célula unitária com três íons magnéticos  $Cu^{2+}$  de spin  $1/2$ . As propriedades do estado fundamental e das primeiras excitações foram calculadas através do algoritmo de diagonalização exata de Lanczos e por DMRG; as propriedades termodinâmicas foram calculadas utilizando-se o método de Lanczos para temperaturas finitas FTLM. Essas propriedades foram estudadas como função da razão entre os acoplamento  $J$  ( $J = \frac{J_2}{J_1}$ ), do campo magnético  $H$ , do número de células unitárias  $N_c$ , e da temperatura  $T$ .

Observamos que o sistema apresenta três fases: ferrimagnética ( $0 \leq J \leq 1$ ), espiral ( $-0.31 \leq J = 0.0$ ) e Antiferromagnética ( $-1.0 \leq J = -0.31$ ). Nas três fases calculamos a energia do estado fundamental, os três primeiros modos de onda de spin, a magnetização, tanto para  $T = 0$  quanto para  $T > 0$ , como função de  $H$ , as funções de correlação espaciais; o fator de estrutura magnético  $S(q)$ , o calor específico  $C$  (como função de  $T$  e  $H$ ) e a suscetibilidade magnética  $\chi$ .

Na fase ferrimagnética (FERRI) as primeiras excitações de onda de spin são dois modos ferromagnéticos, cujo spin total é menor que o do estado fundamental em uma unidade, e um modo antiferromagnético, cujo spin total é maior que o do estado fundamental por uma unidade. Um dos modos ferromagnéticos não apresenta *gap* (é modo de Goldstone), enquanto os outros dois modos calculados apresentam *gap*. No ponto  $J = 1$  existe simetria de troca local dos sítios  $B_1$  e  $B_2$  de uma mesma célula unitária, responsável pelo surgimento de um modo *flat*; na ausência desta simetria ( $J \neq 1$ ) este modo adquire uma pequena curvatura. O modo de Goldstone é responsável pelo surgimento de um máximo secundário no calor específico, cuja localização varia com  $H$ . Por outro lado, o modo antiferromagnético é responsável por um platô na curva de magnetização versus  $H$ .

A função de correlação apresentou decaimento exponencial mais um termo constante e o fator de estrutura magnético apresentou crescimento extensivo em  $q = 0$  e em  $q = \pi$ . A suscetibilidade apresentou o mínimo no produto  $\chi T$  versus  $T$  característico dos ferrimagnetos quase unidimensionais caracterizando assim a ordem ferrimagnética. Além disso, verificamos que existe o mínimo na magnetização em função  $T$  para  $H$  ligeiramente maior que o *gap* AF. A existência desse mínimo foi mostrada a partir do mapeamento entre o espectro dos mágnons e o espectro de férmions livres relativísticos e acredita-se que esse seja uma propriedade universal de sistemas de spin com *gap*.

Na fase antiferromagnética, o spin do estado fundamental é o menor possível, 0 ou  $\frac{1}{2}$ , os modos de onda de spin são antiferromagnéticos, e não há *gap* de spin. A magnetização versus  $H$  apresenta um platô em  $M = M_{LM}$  cuja largura decresce com  $J$ . Não foi observado a existência do platô em  $M = 2M_{LM}$ , (o outro valor possível segundo a periodicidade do estado fundamental). A função de correlação alternada exhibe o decaimento de lei de potência característico dos estados quânticos críticos. Além disso, o fator de estrutura magnético apresenta dois picos (em  $q = \frac{\pi}{2}$  e em  $q = \frac{3\pi}{2}$ ) devido ao dobramento da periodicidade do estado fundamental. A suscetibilidade  $\chi$  apresenta características AF em acordo com os demais dados. Nota-se ainda o aparecimento de pico secundário em  $q = q_{inc}$ . Devido ao dobramento da periodicidade do estado fundamental os efeitos de tamanho finito são mais pronunciados nesta fase.

Na fase espiral (fase intermediária) o sistema não apresenta *gap*, e o espaçamento entre os níveis de energia é menor do que o encontrado na fase AF. As propriedades termodinâmicas são semelhantes às da fase AF. A função de correlação alternada apresenta decaimento de lei de potência, com uma flutuação que não pode ser explicada por efeitos de tamanho finito; o fator de estrutura evidencia que essa flutuação se deve ao surgimento de um pico incomensurável em  $q = q^*$ . A magnetização apresenta o platô em  $M = M_{LM}$ , o campo em que esse platô surge varia com  $J$ , bem como o comprimento do platô; o campo de saturação é bem próximo do campo de saturação do sistema de trímeros livres ( $J = 0$ ).

## APÊNDICE A

### SIMETRIA DE TROCA LOCAL

A cadeia  $AB_2$  apresenta simetria de troca local entre os sítios  $B_1$  e  $B_2$  de uma mesma célula unitária. Esta simetria não está presente no caso geral dos trímeros acoplados, e portanto, não faz sentido falar desta simetria fora do ponto  $J = 1$ . A seguir vamos verificar explicitamente a ausência desta simetria, utilizando a seguinte notação:

$$B_{1n} = \mathbf{S}_{3n+2};$$

$$B_{2n} = \mathbf{S}_{3n+3};$$

$$A_n = \mathbf{S}_{3n+1},$$

o hamiltoniano da Eq. 2.1, com  $J_3 = 0$ , pode ser reescrito da seguinte forma:

$$H_1 = \sum_1^N (B_{2i} \cdot A_i + A_i \cdot B_{2i+1}) = \sum_1^N A_i \cdot [B_{2i} + B_{1i+1}],$$
$$H_2 = \sum_1^N (B_{1i} \cdot A_i + A_i \cdot B_{1i+1}) = \sum_1^N A_i \cdot (B_{1i} + B_{2i+1})$$

Definindo o operador de troca entre os operadores de spin dos sítios  $B_1$  e  $B_2$  da  $n$ -ésima célula unitária  $\pi_n$ :

$$\pi_n B_{1i} = B_{1i} + (B_{2i} - B_{1i})\delta_{i,n}$$

$$\pi_n B_{2i} = B_{2i} + (B_{1i} - B_{2i})\delta_{i,n}$$

$$\pi_n A_i = A_i$$



Aplicando esse operador ao hamiltoniano tem-se:

$$\begin{aligned}
 \pi_n H &= J_1 \pi_n H_1 + J_2 \pi_n H_2 \\
 &= J_1 [H_1 + (A_n - A_{n-1}) \cdot (B_{1n} - B_{2n})] + J_2 [H_2 + (A_n - A_{n-1}) \cdot (B_{2n} - B_{1n})] \\
 &= J_1 H_1 + J_2 H_2 + (J_1 - J_2)(A_n - A_{n-1}) \cdot (B_{1n} - B_{2n})
 \end{aligned}$$

o que nos mostra que a simetria de troca está presente apenas para a cadeia  $AB_2$  ( $J_1 = J_2$ ). Este fato foi notado em [39], e foi calculada numericamente a probabilidade do par  $B_1$ - $B_2$  formarem um estado singleto como função do acoplamento  $J$ . Por outro lado, esta quantidade também foi estudado para a cadeia  $AB_2$  com frustração [22]<sup>1</sup>. Se a simetria de troca local estivesse presente, o par  $B_1$ - $B_2$  estaria necessariamente em um autovalor de  $\pi_n$ , formando um singleto ou um tripleto, o que não foi observado, sugerindo que os sítios  $B_1$ - $B_2$  estão em uma superposição desses dois estados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. Baym e C. Pethick, *Landau Fermi-Liquid Theory: Concepts and Applications*, Wiley-Interscience, 1991.
- [2] L. Landau, Sov. Phys. JETP **3**, 920 (1957).
- [3] A. Abrikosov e I. Khalatnikov, Rep. Prog. Phys **22**, 329 (1959).
- [4] F. D. M. Haldane, J. Phys. C **14**, 2585 (1981).
- [5] M. D. Coutinho-Filho, R. R. Montenegro-Filho, E. P. Raposo, C. Vitoriano, e M. H. Oliveira, J. Braz. Chem. Soc. **19**, 232 (2008).
- [6] P. W. Anderson, Phys. Rev. **115**, 2 (1959).
- [7] J. Hubbard, Proc. R. Soc. A **276**, 238 (1963).
- [8] B. Lake, D. Tennant, C. Frost, e S. Nagler, Nature Materials **4**, 329 (2005).
- [9] K. Takano, K. Kubo, e H. Sakamoto, J. Phys. Condens. Matter **8**, 6405 (1996).
- [10] K. Okamoto, T. Tonegawa, e M. Kaburagi, J. Phys. Condens. Matter **15**, 5979 (2003).
- [11] A. M. S. Macêdo, M. C. dos Santos, M. D. Coutinho-Filho e C. A. Macêdo, Phys. Rev. Lett. **74**, 1851 (1995).
- [12] G.-S. Tian e T.-H. Lin, Phys. Rev. B **53**, 8196 (1996).
- [13] C. P. de Melo e S. A. F. Azevedo, Phys. Rev. B **53**, 16258 (1996).
- [14] R. R. Montenegro-Filho e M. D. Coutinho-Filho, Physica A **357**, 173 (2005).

- [15] C. Vitoriano, F. B. de Brito, E. P. Raposo e M. D. Coutinho-Filho, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **374**, 185 (2002).
- [16] T. Nakanishi e S. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **65**, 214418 (2002).
- [17] F. C. Alcaraz e A. L. Malvezzi, *J. Phys. A: Math. Gen.* **30**, 767 (1997).
- [18] E. P. Raposo e M. D. Coutinho-Filho, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4853 (1997).
- [19] E. P. Raposo e M. D. Coutinho-Filho, *Phys. Rev. B* **59**, 14384 (1999).
- [20] M. H. Oliveira, M. D. Coutinho-Filho e E. P. Raposo, *Phys. Rev. B* **72**, 214420 (2005).
- [21] C. Vitoriano, M. D. Coutinho-Filho e E. P. Raposo, *J. Phys. A: Math. Gen.* **35**, 9049 (2002).
- [22] R. Montenegro-Filho e M. Coutinho-Filho, *Phys. Rev. B* **78**, 14418 (2008); M. H. Oliveira, E. P. Raposo, e M. D. Coutinho-Filho, *Phys. Rev. B* **80**, 205119 (2009).
- [23] G. Sierra, M. A. Martín-Delgado, S.R. White, D. J. Scalapino e J. Dukelsky, *Phys. Rev. B* **59**, 7973 (1999).
- [24] Y. Watanabe e S. Miyashita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3086 (1999).
- [25] Y. F. Duan e K. L. Yao, *Phys. Rev. B* **63**, 134434 (2001).
- [26] A. Tenório, R. Montenegro-Filho, e M. Coutinho-Filho, *Phys. Rev. B* **80**, 54409 (2009).
- [27] M. Matsuda *et al.*, *Phys. Rev. B* **71**, 144411 (2005).
- [28] M. Hase *et al.*, *Phys. Rev. B* **73**, 104419 (2006).
- [29] M. Ishii *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 2710 (2000).
- [30] H. Kikuchi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 227201 (2005).
- [31] B. Gu e G. Su, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 89701 (2006).

- [32] H. Kikuchi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 89702 (2006).
- [33] K. Rule *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 117202 (2008).
- [34] F. Aimo *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 127205 (2009).
- [35] A. Honecker e A. Lauchli, Phys. Rev. B **63**, 174407 (2001).
- [36] A. A. Belik, S. Uji, T. Terashima, e E. Takayama-Muromachi, J. Solid State Chem. **178**, 3461 (2005).
- [37] M. Drillon, E. Coronado, M. Belaiche, e R. Carlin, J. Appl. Phys. **63**, 3551 (1988).
- [38] M. Drillon *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **128**, 83 (1993).
- [39] S. Yamamoto e J. Ohara, Phys. Rev. B **76**, 14409 (2007).
- [40] C. Lanczos, J. Res. Nat. Bur. Stand. **45**, 255 (1950).
- [41] H. William, S. Teukolsky, W. Vetterling, e B. Flannery, *Numerical Recipes in C: The art of scientific computing*, Cambridge university press New York, NY, USA, 1988.
- [42] J. Jaklič e P. Prelovšek, Adv. in Phys. **49**, 1 (2000).
- [43] J. Jaklič e P. Prelovšek, Phys. Rev. B **49**, 5065 (1994).
- [44] M. Aichhorn, M. Daghofer, H. Evertz, e W. von der Linden, Phys. Rev. B **67**, 161103 (2003).
- [45] M. Siahatgar e A. Langari, Phys. Rev. B **77**, 054435 (2008).
- [46] S. R. White, Phys. Rev. Lett. **69**, 2863 (1992).
- [47] S. R. White, Phys. Rev. B **48**, 10345 (1993).
- [48] S. R. White, Phys. Rev. Lett. **77**, 3633 (1996).
- [49] U. Schollwock, Rev. Mod. Phys. **77**, 259 (2005).
- [50] K. Wilson, Rev. Mod. Phys. **47**, 773 (1975).

- [51] J. W. Bray e S. T. Chui, Phys. Rev. B **19**, 4876 (1979).
- [52] C. Y. Pan e X. Chen, Phys. Rev. B **36**, 8600 (1987).
- [53] M. D. Kovarik, Phys. Rev. B **41**, 6889 (1990).
- [54] K. Huang, *Introduction to Statistical Physics*, CRC, 2001.
- [55] E. Lieb e D. Mattis, J. Math. Phys. **3**, 749 (1962).
- [56] G. Tian, J. Phys. A: Math. Gen. **27**, 2305 (1994).
- [57] Renê Rodrigues Montenegro Filho, “Cadeias Quânticas Ferrimagnéticas”, Dissertação de Mestrado, UFPE (2002).
- [58] E. Lieb, T. Schultz, e D. Mattis, Ann. Phys. **16**, 407 (1961).
- [59] M. Oshikawa, M. Yamanaka, e I. Affleck, Phys. Rev. Lett. **78**, 1984 (1997).
- [60] K. Hida, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2359 (1994).
- [61] T. Nakanishi e S. Yamamoto, Phys. Rev. B **65**, 214418 (2002).
- [62] Y. Maeda, C. Hotta, e M. Oshikawa, Phys. Rev. Lett. **99**, 57205 (2007).
- [63] N. Ashcroft e N. Mermin, Solid state physics, 1976.
- [64] I. Affleck, Phys. Rev. Lett. **56**, 746 (1986).
- [65] J. Cardy, J. Phys. A: Math. Gen. **17**, L385 (1984).
- [66] S. Havlin, R. Nossal, B. Trus, e G. Weiss, J. Phys. A: Math. Gen. **17**, L957 (1984).
- [67] J. L. Cardy, Nucl. Phys. B **240**, 514 (1984).
- [68] I. Affleck e M. Oshikawa, Phys. Rev. B **60**, 1038 (1999).

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)